

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA - PROACAD
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RADAMEZ DARÓS DAROLT

**ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE PORCELANATO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais para
a obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientador: Prof. Dr. Agenor De
Noni Jr.

**CRICIÚMA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D224e Darolt, Radamez Darós.

Estudo do efeito da moagem de alta energia no comportamento mecânico de porcelanato / Radamez Darós Darolt. - 2018.

142p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2018.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Agenor De Noni Jr.

1. Porcelanato. 2. Quartzos – Propriedades mecânicas. 3. Quartzos – Propriedades tecnológicas. 4. Moagem de alta energia. I. Título.

CDD 23. ed. 620.140287

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Radamez Darós Darolt

Estudo do efeito da moagem de alta energia no comportamento mecânico de porcelanato.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 12 de março de 2018.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Profª Drª Luciana Maccarini Schabbach

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

*Dedico essa obra a minha esposa
Bruna que amo tanto. Sem você, eu
não teria chego até aqui.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos;

À minha esposa Bruna Tezza Darolt pelo apoio, paciência, compreensão de todos os momentos e não deixar-me desistir nunca. Você é minha razão de viver. Amo-te.

Aos meus pais, Clóvis Antônio Darolt e Maria Sônia Darós, pelo apoio e amor incondicional;

Aos meus irmãos Rafael Darós Darolt e Roberto Darós Darolt, pela compreensão e apoio na prensagem dos corpos de provas;

À PROSUC pelo apoio financeiro e à UNESC/IPARQUE por disponibilizar toda a estrutura para realização do projeto;

Ao professor e coorientador Dr. Agenor De Noni Jr, pela oportunidade, apoio, dedicação no decorrer de todo o trabalho e pelo incentivo para seguir em frente. Muito agradecido por poder absorver um pouco do seu imenso conhecimento e pelas contribuições técnicas;

Ao professor orientador Dr. Michael Peterson, por aceitar a orientação dessa dissertação no último momento.

Ao meu Gestor industrial, Claudino Paseto Rezin, pela ajuda prestada na liberação dos períodos das sextas feiras para dedicação ao mestrado e apoio até o final;

Aos professores e colaboradores do PPGCEM, em especial: Adriano Bernardin, Eduardo Juncá, Elídio Angioletto, Oscar Ruben Klegues Montedo, e a secretária Vivian Souza pelo auxílio sempre que necessário;

Aos colaboradores do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT e aos colaboradores do Instituto Maximiliano Gaidzinski – IMG, pela liberação dos laboratórios e apoio;

A Eliane Revestimentos Cerâmicos pelo fornecimento de matérias-primas;

Aos amigos e colegas de trabalho pelo apoio durante a execução do trabalho e pela ajuda direta ou indireta: Aline Ribeiro, Anderson Moretti, Daniel Magagnin, Diego de Oliveira Goulart, Éderilson Garcia Feliciano, Gilberto Checluski Stackoski, Jairo Pirola, José Eduardo Tavares Cordioli, Marcela Silva de Almeida, Marcelo Tavares Cordioli, Rafael Alves André, Renê de Oliveira e Vicente De Lorenzi. Todos foram fundamentais em algumas etapas do trabalho;

Aos meus amigos de mestrado, que tornaram cada dia desta etapa uma experiência gratificante e enriquecedora.

Aos membros da Banca avaliadora.

A todos, meu muito Obrigado!

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”

Henry Ford

RESUMO

O porcelanato é formado por uma mistura de argilominerais, quartzo e feldspatos. Corresponde à classe de revestimento com melhor desempenho técnico. É constituído basicamente por 50-65% de fase vítrea, 10-25% de quartzo, <10% de mulita, 0-10% feldspatos não fundidos, 3-7% de porosidade fechada. O presente trabalho mostra o estudo da influência do tamanho de partícula de uma formulação de massa de porcelanato técnico de uso industrial, submetida à redução do tamanho de partícula através de moagem de alta energia (M.A.E). O objetivo é avaliar a influência da alta energia na distribuição de tamanho de partícula de quartzo assim como na delaminação de partículas das frações argilosas nas propriedades mecânicas e tecnológicas do produto. Tais propriedades dificilmente são simples de se obter em moagem convencional com moinho de bolas. Dessa forma buscou-se causar alterações na microestrutura do material para que possam suportar taxas elevadas de resfriamento sem provocar demasiada degradação das propriedades mecânicas. Estudos anteriores comprovaram que o quartzo nas composições de porcelanato está parcialmente desconectado e que este fenômeno é controlado pelo comportamento anisotrópico da célula unitária do quartzo. Desse modo, o quartzo apresenta dois diâmetros críticos a partir dos quais as partículas se desprendem parcial ou totalmente da matriz. As tensões residuais macroscópicas das amostras do estudo foram medidas pelo método SRSM (*Strain relaxation slotting method*). A resistência mecânica e a tenacidade à fratura, método SENB (*Single Edge Notched Beam*), foram medidas por flexão em três pontos de apoio em máquina universal de ensaios mecânicos. Dentre os parâmetros avaliados, o tamanho de partícula do quartzo foi a que apresentou maior influência sobre o incremento nas tensões residuais e na resistência mecânica à flexão, variando em até 23 MPa. Para a variação do tamanho de partícula do quartzo, foi verificado que as partículas menores desenvolvem maior compressão na superfície do material incrementando a resistência mecânica. Os resultados ainda demonstraram que o porcelanato desenvolve têmpera quando submetido a resfriamento rápido, incrementando em até 27 MPa de resistência mecânica para uma mesma condição com resfriamento lento. Em relação a propriedades tecnológicas, a M.A.E (moagem de alta energia) apresentou um melhor empacotamento entre as partículas devido a delaminação na fração dos argilominerais, o que proporcionou uma melhora na flecha de deformação pirolástica comparada à moagem convencional. Tanto os resultados de BET quanto as imagens das

micrografias dos resíduos, mostraram uma maior área superficial para as partículas das condições de moagens por alta energia sendo que visivelmente os formatos das mesmas são mais esféricos e menos irregulares comparada à moagem convencional. Ensaio de manchamento foram realizados com peças polidas para verificar a relação do D_{99} das partículas x D_{99} dos poros com a intensidade das manchas. Os resultados mostraram que a condição C5 (Moagem de alta energia com resíduo final de 0.5%, retido em malha 45 μm , em série a uma moagem convencional partindo de 10% de resíduo) agrupou as melhores propriedades tecnológicas e microestrutural, podendo ser encaminhada a uma prova semi-industrial. Algumas perspectivas de viabilização técnica também foram abordadas com o uso da M.A.E na fabricação de porcelanato técnico polido.

Palavras-chave: Porcelanato. Moagem de alta energia. Quartzo. Desempenho mecânico. Tensão residual. Distribuição de tamanho de partícula.

ABSTRACT

The porcelain tile is formed by a mixture of clay, quartz and feldspar. Corresponds to the class of coating with better technical performance. It consists basically of 50-65% glassy phase, 10-25% quartz, <10% mullite, 0-10% unmelted feldspar, 3-7% closed porosity. The present study shows the influence of particle size of a technical porcelain tile mass formulation for industrial use, submitted to the reduction of particle size through high energy grinding (M.A.E). The objective is to evaluate the influence of high energy on the quartz particle size distribution as well as on the delamination of clay particles in the mechanical and technological properties of the product. Such properties are hardly straightforward to obtain in conventional ball mill grinding. In this way we tried to cause changes in the microstructure of the material so that they can withstand high rates of cooling without causing too much degradation of the mechanical properties. Previous studies have shown that quartz in the porcelain tile compositions is partially disconnected and that this phenomenon is controlled by the anisotropic behavior of the quartz unit cell. Thus, the quartz has two critical diameters from which the particles detach partially or totally from the matrix. The macroscopic residual stresses of the study samples were measured by the Strain relaxation slotting method (SRSM). The Mechanical strength and fracture toughness, the Single Edge Notched Beam (SENB) method, were measured by flexing at three support points in a universal machine testing. Among the evaluated parameters, the particle size of the quartz was the one that had the greatest influence on the increase in residual stresses and on the mechanical resistance to flexion, varying up to 23 MPa. For the variation of quartz particle size, it was verified that the smaller particles develop greater compression on the surface of the material increasing the mechanical resistance. The results showed that the porcelanate develops quenching when subjected to a rapid cooling, increasing in up to 27 MPa of mechanical resistance to the same condition with slow cooling. In relation to technological properties, M.A.E (high energy milling) presented a better packing between the particles due to delamination in the fraction of the clay minerals, which provided an improvement in the arrow of pyroplastic deformation compared to conventional grinding. Both the B.E.T results and the micrographs of the residues showed a larger surface area for the particles of the high energy milling conditions being that the formats thereof are noticeably spherical and less irregular compared to the conventional grinding. Staining tests were performed with polished

pieces to verify the relationship of the D_{99} of the particles x D_{99} of the pores with the intensity of the spots. The results showed that the condition C5 (High energy mill with final residue of 0.5%, retained in 45 μm mesh, in series at a conventional grinding starting from 10% of residue) grouped the best technological and microstructure properties, being able to be sent to a semi-industrial proof. Some perspectives of technical feasibility were also approached with the use of M.A.E in the production of polished technical porcelain tiles.

Keywords: Porcelain tile. High energy grinding. Quartz. Mechanical performance. Residual stress. Particle size.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.	30
Figura 2 - Transformação durante a queima de uma placa de porcelanato.	31
Figura 3 - Reações de transformação do quartzo.	33
Figura 4 - Gradiente térmico da matriz durante a transformação do quartzo e mecanismo de geração das tensões internas.....	34
Figura 5 – Módulo de ruptura em função da densidade relativa de materiais cerâmicos.	36
Figura 6 - Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas e microscópicas na superfície do porcelanato.	38
Figura 7 - Curva de queima aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura no qual se pode desenvolver um processo de têmpera.	39
Figura 8 - Mecanismo de geração de tensões residuais.....	40
Figura 9 - Diâmetro crítico das partículas de quartzo em função da temperatura de resfriamento.....	43
Figura 10 - Gráfico do aumento da resistência mecânica com resfriamento rápido x conteúdo de mulita formada na queima.	44
Figura 11 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento.....	45
Figura 12 - Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas.	46
Figura 13 - Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular.	47
Figura 14 - Densidade da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita.....	48
Figura 15 - Densidade de empacotamento máximo em função da relação entre os tamanhos de partículas para misturas bimodais de partículas minerais irregulares.	48
Figura 16 - Morfologia das partículas.....	49
Figura 17 - Demonstração da redução da eficiência da moagem ao longo do processo de moagem.....	51
Figura 18 – Moinho de bolas convencional descontínuo.....	52
Figura 19 - Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas para quatro diferentes valores da aceleração centrífuga.....	53

Figura 20 - Colisão esfera - pó - esfera durante a moagem de alta energia.....	54
Figura 21 - Mecanismo de funcionamento e as forças exercidas no moinho mecânico de alta energia tipo Atritor.....	56
Figura 22 - Representação da delaminação da caulinita	57
Figura 23 - Micrografia MEV (A) pilhas de caulinita antes da moagem e (B) placas de caulinita após a delaminação.....	57
Figura 24 - Densidade aparente a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica.....	58
Figura 25 - Resistência à tração a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica.....	59
Figura 26 - Fluxograma do planejamento do estudo.....	62
Figura 27 - Moinho industrial de bolas padrão da Unidade	64
Figura 28 - Curva de moagem industrial.....	65
Figura 29 - Moinho atritor horizontal tipo Lab Star LS1	66
Figura 30 - Vista transversal da câmara de moagem e discos concêntricos	67
Figura 31 - Retirada dos corpos de prova do forno e condução imediata ao resfriamento rápido.	69
Figura 32 - Resfriamento in loco incandescente e imagem termográfica do controle de temperatura.....	70
Figura 33 - Formação do aparato de resfriamento.	70
Figura 34 - Controle de temperatura dos corpos de prova no resfriamento com a manta de lã de vidro.	71
Figura 35 - Gráfico da taxa de resfriamento rápido	71
Figura 36 - Imagem termográfica dos corpos submetidos ao resfriamento rápido.	72
Figura 37 – Fluxograma das técnicas de caracterização.	73
Figura 38 - Equilíbrio de forças durante a sedimentação de uma partícula em um fluido Newtoniano com fluxo laminar	75
Figura 39 - Teste de resistência à flexão em três pontos.....	78
Figura 40 - SENB (<i>Single Edge Notched Beam</i>), corpo de prova com as cargas aplicadas e o defeito (a) provocado artificialmente.	79
Figura 41 - Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental.	80
Figura 42 - Fundamentos do método de relaxação de deformações por corte incremental.....	81
Figura 43 - Modelo de deformação piropástica clássica em fornos industriais a rolo.....	81
Figura 44 - Corpo de prova deformado após queima.....	82
Figura 45 - Diagrama tridimensional de cores do sistema CieLab	83

Figura 46 - Curvas de distribuição acumulativas granulométricas das partículas	87
Figura 47 - Curvas de distribuição de frequência granulométricas das partículas.	88
Figura 48 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (a) C1 M.C vs (b) C6 M.A.E.	91
Figura 49 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (c) C2 M.C vs (d) C3 M.A.E.	91
Figura 50 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (e) C4 M.C vs (f) C5 M.A.E	91
Figura 51 - Gráfico da densidade aparente a seco (g/cm³).	93
Figura 52 - Influência da densidade aparente na resistência mecânico a seco.....	96
Figura 53 - Influência do tamanho do defeito natural na resistência mecânico a seco.....	97
Figura 54 - Influência da energia da fratura na resistência mecânico a seco.....	98
Figura 55 - Influência do módulo de elasticidade na resistência mecânico a seco.....	99
Figura 56 - Temperatura queima vs tamanho médio das partículas. ...	100
Figura 57 - Retração de queima na máxima densificação dos corpos de prova.....	101
Figura 58 – Índice de piroplasticidade das condições de moagem.....	103
Figura 59 - Comparativo de Flecha entre M.A.E vs M.C.....	104
Figura 60 - Coordenadas colorimétricas sistema CieLab	105
Figura 61 - Corpos de prova queimados – Análise Visual	106
Figura 62 – Micrografias obtidas por Microscopia óptica que revelam a seção transversal polida das amostras em 200x.	108
Figura 63 - Manchamento das condições de moagem.....	110
Figura 64 - Influência de α , E , γ_i sobre o incremento da resistência mecânica à flexão.	112
Figura 65 - Resistência Mecânica Resfriamento Lento e Rápido	115
Figura 66 - Crescimento do tamanho do defeito natural vs D_{99}	117
Figura 67 - Mecanismo proposto da histerese térmica sobre o módulo de elasticidade.....	118
Figura 68 - Trinca de resfriamento da Condição C1	119
Figura 69 - Difração de raios-x para as seis condições de moagens com variações no tamanho de partícula.	121
Figura 70 - Intensidade dos picos de raios-x para o Quartzo vs tamanho da partícula das condições de moagem no ângulo 2θ de 26,5 graus. ..	122
Figura 71 - Micrografia da Moagem C1 (10%MC).	123

Figura 72 - Micrografia da Moagem C2 (3%MC)	123
Figura 73 - Micrografia da Moagem C3 (3%AE)	124
Figura 74 - Micrografia da Moagem C4 (0,5%MC)	124
Figura 75 - Micrografia da Moagem C5 (0,5%AE)	124
Figura 76 - Micrografia da Moagem C6 (0,0%AE)	125
Figura 77 - Modelo ilustrativo da deterioração microestrutural que ocorre durante o resfriamento do porcelanato	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental das condições das moagens: % Resíduo.....	63
Tabela 2 – Resultados resíduos reais e tempo de moagem da M.A.E...	67
Tabela 3 – Composição química das matérias-primas <i>In natura</i> de partida (% mássico).....	85
Tabela 4 – Composição mineralógica racional da massa misturada de partida (% mássico).....	85
Tabela 5 - Resumo dos valores referentes às curvas granulométricas...	87
Tabela 6 - Faixa de tamanho das partículas nos tamanhos críticos de rede ‘a’ e ‘c’	89
Tabela 7 - Valores de área superficial e tamanho médio das partículas após cada moagem	92
Tabela 8 - Propriedades mecânicas a seco das condições de moagem..	95
Tabela 9 - Análise visual e ΔE colorimétrico das moagens	107
Tabela 10 - Tamanho do poro <i>vs</i> D_{99} das partículas e porosidade.	109
Tabela 11 - Caracterização mecânica das condições de moagem submetidas ao Resfriamento Lento.	111
Tabela 12 - Caracterização mecânica das condições de moagem submetidas ao Resfriamento Rápido.	114
Tabela 13 - Quantificação da fase vítrea e cristalina presente na matriz (representação das seis condições de moagens).	120

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a : Tamanho do defeito natural de Griffith da peça resfriada rápido (μm);
 a_0 : Tamanho do defeito natural de Griffith da peça resfriada lento (μm);
 a_c : Ação centrífuga;
 a_g : Ação da gravidade;
 a_i : Profundidade do entalhe durante o ensaio de medida das tensões residuais (mm);
'a': Parâmetro de rede da célula unitária (\AA);
A: Albita;
AA: Absorção de água (%);
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANFACER: Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica;
BET: Área de superfície específica segundo Brunauer-Emmet-Teller;
'c': Parâmetro de rede da célula unitária (\AA);
CTE: Coeficiente de expansão térmica linear;
 d_c : Diâmetro crítico (μm);
Dap: Densidade aparente (g/cm^3);
 D_{50} : Tamanho de partícula mediano de uma distribuição de tamanho de partículas (μm);
 D_{99} : Tamanho de partícula que corta a distribuição de tamanhos em 99% abaixo do referido valor (μm);
 D_L/D_S : Relação entre a densidade de partículas grossas e finas;
DRX: Difração de Raios X;
DTP: Distribuição de tamanho de partícula (μm);
E: Módulo de elasticidade longitudinal (GPa);
F: Fluorita;
 F_m : Força máxima (N);
FRX: Fluorescência de raios X;
F.15C.1AT: Formulação com 15% de caulim moída por 1h em ativação mecânica;
 I : Intensidade do pico de raio x da peça queimada;
I.P: Índice de piroplasticidade;
 K_{Ic} : tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);
 l : Distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz (μm);
MEV: Microscopia eletrônica de varredura;
M: Mulita;
M.A.E ou A.E: Moagem de alta energia com micro esferas de zircônia;
M.C: Moagem convencional por bolas de alta alumina;
NBR: Norma Brasileira;

P: Porosidade;
 P_f : Fator de empacotamento;
 Q: Quartzo;
 RL: Resfriamento lento;
 RIR: Método Razão de Intensidade de Referência;
 RR: Resfriamento rápido;
 RMS: Resistência mecânica à flexão a seco;
 s: Espessura do material (mm);
 S: Distância entre apoios (mm);
 SENB: Técnica Single Edge Notched Beam;
 SRSM: Método relaxação de deformações por corte incremental
 R: Raio da partícula (μm);
 T_c : Temperatura máxima de queima ($^{\circ}\text{C}$);
 T_g : Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$);
 u: Largura do corpo de prova (mm);
 VC: Vidro de Caulinita;
 w: espessura do corpo de prova (mm);
 Y: fator de calibração da mecânica da fratura;
 z_a, z_E, z_{yi} : Contribuição de cada propriedade sobre a variação da resistência mecânica $\Delta\sigma_{ff}$ (MPa);
 α : Coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);
 ε_{gi} : Deformação do extensômetro posicionado ao lado oposto ao entalhe (mm);
 σ_f : Resistência mecânica à flexão (MPa);
 σ_{ta} : Resistência mecânica à flexão da peça resfriada rapidamente (MPa);
 σ_s : Tensão residual macroscópica na superfície (MPa);
 σ_{rr} : Tensão residual microscópica radial (MPa);
 $\sigma_{\theta\theta}$: Tensão residual microscópica tangencial (MPa);
 γ : energia de fratura (J/m^2);
 $\Delta\alpha$: Diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz ($^{\circ}\text{C}$);
 ΔT : Intervalo de temperatura de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$);
 ν : Coeficiente de Poisson;
 θ : Ângulo de difração do material sem tensões residuais;
 ΔE : Diferença das coordenadas colorimétricas do sistema CIELAB;
 Δa : Diferença do tamanho do defeito natural do material com e sem tensão residual macroscópica (μm);
 $\Delta\sigma_{ta-f}$: Diferença de resistência mecânica do material com e sem tensão residual macroscópica (MPa).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
3.1 O PORCELANATO.....	29
3.2 MATERIAIS CERÂMICOS TRIAXIAIS	30
3.3 COMPOSIÇÃO DE MASSA DO PORCELANATO	31
3.4 EFEITO DO QUARTZO	31
3.5 MECANISMOS DE REFORÇO.....	34
3.5.1 Porosidade.....	35
3.5.2 Tensões residuais microscópicas	37
3.5.3 Tensão residual macroscópica.....	39
3.5.4 Efeito do tamanho da partícula de quartzo e teor de mulita..	42
sobre o comportamento mecânico de porcelanato	42
3.6 EMPACOTAMENTOS DE PARTÍCULAS.....	45
3.6.1 Efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento	
de partículas.....	45
3.6.2 Fatores que afetam o empacotamento de partículas	46
3.7 TEORIA DE MOAGEM.....	49
3.7.1 Moagem convencional.....	51
3.7.2 Moagem de alta energia	54
3.7.2.1 Efeitos da ativação mecânica	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1 MATERIAIS	61
4.2 MÉTODOS	61
4.3 PLANEJAMENTO DAS COMBINAÇÕES DE MOAGENS	62
4.4 PROCESSAMENTO DA MASSA CERÂMICA	64
4.4.1 Moagem convencional.....	64
4.4.2 Moagem de alta energia	65
4.4.3 Atomização.....	68
4.4.4 Conformação.....	68
4.4.5 Curva de gresificação, queima e resfriamento.....	68
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	73
4.5.1 Resíduo de moagem (peneiramento).....	73
4.5.2 Composição química das matérias primas	74
4.5.3 Identificação e quantificação de fases.....	74
4.5.4 Distribuição do tamanho de partícula	74
4.5.5 Determinação da Área Superficial.....	76

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura e óptica	76
4.5.7 Densidade aparente a seco, queimado e absorção de água.....	77
4.5.8 Medida da resistência mecânica e tenacidade	77
4.5.9 Medida do módulo de elasticidade.....	79
4.5.10 Medidas da tensão residual	80
4.5.11 Deformação pirolástica (flecha).....	81
4.5.12 Colorimetria	82
4.5.13 Manchamento	83
4.5.14 Medida da porosidade	84
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1 MATERIAIS.....	85
5.2 MOAGENS.....	86
5.2.1 Curvas de distribuição granulométricas	86
5.2.2 Formato das Partículas.....	90
5.2.3 Determinação da Área Superficial (BET).....	92
5.3 PROPRIEDADES A SECO.....	93
5.3.1 Análise da densificação dos corpos de prova	93
5.3.2 Caracterização mecânica a seco.....	94
5.4 PROPRIEDADES AVALIADAS APÓS A QUEIMA.....	99
5.4.1 Propriedades tecnológicas	99
5.4.1.1 Diagrama de gresificação.....	99
5.4.1.2 Deformação pirolástica	102
5.4.1.3 Colorimetria	105
5.4.1.4 Porosidade e manchamento.....	107
5.4.2 Propriedades mecânicas	110
5.4.2.1 Porcelanato submetido a resfriamento lento	110
5.4.2.2 Porcelanato submetido a resfriamento rápido	114
5.4.3 Análise das fases presentes após queima.....	119
5.4.4 Análise das microestruturas formadas após queima	122
6 CONCLUSÃO	127
REFERÊNCIAS	131
APÊNDICE(S).....	139
APÊNDICE A: Diagrama gresificação das combinações moagens....	140

1 INTRODUÇÃO

Porcelanato é uma classe de revestimentos cerâmicos com características de alto desempenho técnico. O mercado tem se expandido acima da média em comparação a outras classes, como as pedras naturais, tanto no Brasil como no exterior. Este resultado é devido não somente as suas características estéticas, mas também por sua excelente resposta técnica na construção civil, como por exemplo, resistência ao desgaste (OLIVEIRA; HOTZA, 2011). Embora sua composição seja próxima às porcelanas, os ciclos e temperaturas de sinterização do processo de fabricação são consideravelmente diferentes. Em termos de microestrutura e propriedades pode-se dizer que são muito similares às porcelanas (SANCHEZ et al, 2010; MARTIN-MÁRQUEZ, 2008).

Segundo a norma NBR 15463-2007, “Porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após a queima, resultando em produtos com baixa porosidade (absorção de água $< 0,1\%$) e elevado desempenho técnico (resistência mecânica > 45 MPa). Podem ser esmaltados ou não, polidos ou naturais, retificados ou não retificados”.

Em virtude das excelentes propriedades tecnológicas dos revestimentos cerâmicos, a produção industrial desses materiais vem aumentando nos últimos anos. O setor brasileiro de revestimentos cerâmicos está constituído por 92 empresas, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul, e em expansão no Nordeste do país. A produção brasileira em 2016 foi de aproximadamente 792 milhões de m² ocupando o segundo lugar no ranking internacional de produção e consumo, apesar de ser um número inferior a 2015 que atingiu 900 milhões de m², redução causada pela crise (ANFACER, 2017).

O processo de produção do porcelanato abrange três estágios principais: (1) moagem a úmido e homogeneização das matérias primas, seguida de secagem da suspensão resultante pelo processo de atomização (spray dryer); (2) prensagem uniaxial entre 35-45 MPa do pó atomizado contendo entre 5 e 7% de umidade; (3) queima rápida entre 40-60 minutos com temperatura máxima entre 1180-1220°C para obtenção da máxima densificação (SANCHEZ et al., 2010).

A etapa de sinterização consiste num tratamento térmico com um aquecimento inicial, seguido de um tempo de permanência à máxima temperatura e finalmente um resfriamento. O resfriamento rápido, comumente chamado de *têmpera* (*quenching*), acelera significativamente o processo de produção e nesta etapa são geradas as tensões residuais (DE LAVI, 2016).

Pesquisas anteriores mostraram que o porcelanato é susceptível ao desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície quando submetido ao resfriamento rápido, de modo similar a *têmpera* de vidros. No entanto, o tamanho dos defeitos naturais também tende a aumentar significativamente à medida que a velocidade de resfriamento aumenta, principalmente por causa da presença de partículas cristalinas de quartzo. (BANNIER et al., 2013; BRAGANÇA; BERGMANN; HÜBNER, 2006; CANTAVELLA, et al., 2006; DE NONI JR et al., 2008a).

De Noni Jr et al. (2008b; 2011) mostraram que em algumas condições de microestrutura e resfriamento, nem toda tensão residual de compressão converte-se em incremento na resistência mecânica, devido ao aumento de degradações na microestrutura do material.

A tensão residual na superfície do material pode assumir tanto valores positivos (tração) quanto negativos (compressão). Tensões de tração na superfície deterioram o material, reduzindo sua resistência mecânica; enquanto que tensões de compressão na superfície reforçam o material. Dependendo da magnitude e do perfil, essas tensões residuais podem ocasionar alguns problemas: Variações na curvatura depois da queima; Fraturas ou cortes por trajetórias indesejadas durante o processo de assentamento do produto; Mudança na curvatura após polimento devido à eliminação de áreas tensionadas. (CANTAVELLA et al., 2008).

Nos casos das indústrias cerâmicas, a melhoria da produtividade passa por reduções nos ciclos de queima. A região de resfriamento é que causa maiores problemas aos produtores. A transformação alotrópica do quartzo que acontece a 573°C é o evento mais significativo nesta fase (MAGAGNIN, 2014). Além da redução drástica no volume da célula unitária, o coeficiente de expansão térmica aumenta significativamente, principalmente entre 573 a 500 °C. Esse efeito provoca o surgimento de tensões térmicas de tração durante o resfriamento (DE NONI JR, et al., 2008a), podendo levar à fratura das peças. Esta característica condiciona ao aumento do tamanho do forno na etapa de resfriamento além de aumento no ciclo total de queima. À medida que aumenta o tamanho das partículas de quartzo aumenta o nível de degradação das peças (DE

NONI Jr, et al., 2009). A presença de mulita em proporção apropriada, formada principalmente a partir da caulinita, pode prevenir a degradação (DE NONI Jr, et al., 2010a ; MAGAGNIN et al., 2014).

Com os desafios citados acima é necessário buscar o aprimoramento das propriedades mecânicas do porcelanato, seja em termos do produto final quanto em termos de desempenho durante as etapas do processamento.

O presente trabalho mostra o estudo da influência do tamanho de partícula de uma formulação de massa de porcelanato técnico de uso industrial, submetida à redução do tamanho de partícula através de moagem de alta energia (M.A.E). O objetivo é avaliar a influencia da alta energia na distribuição de tamanho de partícula de quartzo assim como na delaminação de partículas das frações argilosas nas propriedades mecânicas e tecnológicas do produto. Tais propriedades são difíceis de obter em moagem convencional com moinho de bolas. Dessa forma buscou-se causar alterações na microestrutura do material para que possam suportar taxas elevadas de resfriamento sem provocar demasiada degradação das propriedades mecânicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do emprego de moagem de alta energia sobre o empacotamento de partículas, microestrutura e propriedades mecânicas de uma formulação de porcelanato técnico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar diferentes condições de moagem para uma mesma formulação de massa de porcelanato técnico de uso industrial;
- Produzir distintas curvas de distribuição de tamanho de partícula através de diferentes parâmetros de moagem de alta energia em comparação à moagem convencional;
- Avaliar a microestrutura dos corpos de prova obtidos pelos dois métodos de moagem, para relacionar com as propriedades medidas;
- Avaliar as propriedades mecânicas das peças de porcelanato produzidas com base no desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas;
- Avaliar o efeito da distribuição de tamanho de partículas obtidas com os diferentes tipos de moagem no empacotamento a verde e nas propriedades tecnológicas após a sinterização (absorção de água, densidade aparente, deformação pirolástica, manchamento, porosidade e cor).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O PORCELANATO

O porcelanato é um produto de concepção italiana, do final da década de 1980 que usa um conceito diferente da cerâmica tradicional. Até aquele momento somente utilizavam-se revestimentos para pisos que tivessem uma camada vítrea protegendo e impermeabilizando uma determinada base, sem que houvesse um apelo estético muito elevado. (BIFFI, 2002).

Os produtos denominados porcelanato são produtos em geral prensados produzidos pela mistura de matérias-primas feldspáticas e argilosas. São submetidos a uma operação de tratamento térmico e são destinados predominantemente para piso, mas podem também ser utilizados na parede devido ao seu alto apelo estético. Basicamente são comercializados na versão natural e polidos. Foram desenvolvidos inicialmente para competirem com o mercado de pedras naturais e hoje abrangem os mais diversificados tipos de ambientes (BIFFI, 2002).

Atualmente a maior parte dos fabricantes está apresentando versões esmaltadas de porcelanato, buscando agregar a estes produtos formas e efeitos decorativos diversos, sem que com isto percam-se as suas principais características tais como a baixa absorção d'água ($< 0,1\%$), alta resistência mecânica (> 45 MPa); alta durabilidade; e com a opção de ser ou não retificado no seu tamanho final. Os produtos retificados apresentam vantagens, pois facilitam o alinhamento e permitem até ser assentado por junta seca, o que torna a semelhança com pedras naturais ainda mais fortes e evidentes (BIFFI, 2002).

O processamento industrial de porcelanato contempla fundamentalmente três etapas: (i) preparação do pó, a partir da homogeneização das matérias-primas por via úmida, com posterior secagem por atomização da suspensão resultante, (ii) conformação, por compactação a partir do pó atomizado, com conteúdo de umidade entre 5 e 7% e pressão de compactação entre 35 e 50 MPa; (iii) queima, em ciclo rápido entre 40-60 min e temperatura máxima entre 1180 e 1220°C (OLIVEIRA; HOTZA, 2011).

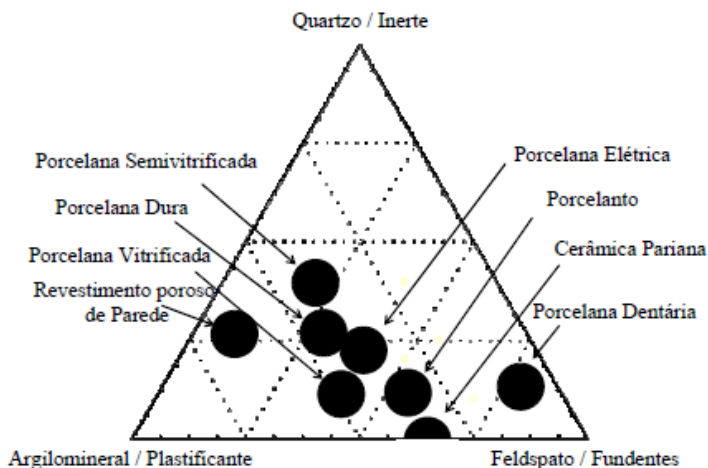
Pode-se ainda destacar como etapas do processamento, a coloração da massa nos porcelanatos não esmaltados, a aplicação de esmaltes e a decoração com técnica de sais solúveis (MAGAGNIN, 2014).

3.2 MATERIAIS CERÂMICOS TRIAXIAIS

Os materiais cerâmicos são constituídos basicamente por uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo. A fração argilomineral aporta plasticidade em presença de umidade, resistência mecânica a seco das peças e forma mulita e fase vítrea durante a queima. Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização. O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão auxilia a estabilidade térmica e dimensional. Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não aportam plasticidade em presença de umidade, eles correspondem à fração de partículas de maior tamanho na mistura, normalmente com tamanhos máximos de até 63 μm . Por esta razão causam efeito no empacotamento das partículas durante a etapa de conformação (LEE et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2010). Além disso, as partículas cristalinas provenientes desses materiais ou cristalizadas durante a queima desenvolvem um importante papel no reforço da microestrutura (DE NONI Jr, 2007).

Em função dos materiais que compõem o porcelanato ele pode ser enquadrado na classe dos materiais cerâmicos triaxiais conforme a Figura 1.

Figura 1 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato.

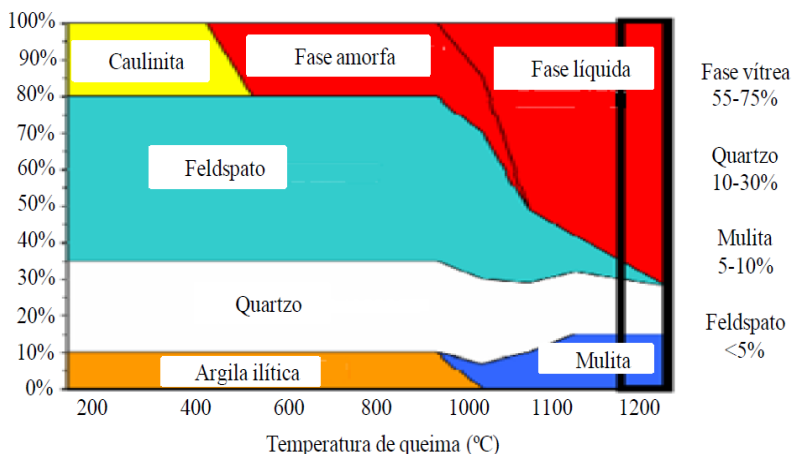


Fonte: Norton (1975) apud De Noni Jr (2007, p.20).

3.3 COMPOSIÇÃO DE MASSA DO PORCELANATO

As composições de porcelanato ficam próximas de 30% de argila+caulim, 25% de quartzo e 45% de feldspatos como se pode observar na Figura 2 (DONDI, 2009). Com o aumento da temperatura ocorre formação de fase líquida e redução progressiva da viscosidade com o aumento da temperatura, reduzindo assim progressivamente a porosidade por força capilar. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida. Mulita se forma a partir da cristalização do espinélio formado a partir da caulinita ou da cristalização parcial da fase líquida (SÁNCHEZ et al., 2001). A estrutura resultante das transformações é uma fase vítrea abundante com partículas cristalinas de quartzo e mulita, podendo apresentar ainda algumas de feldspatos não fundidos.

Figura 2 - Transformação durante a queima de uma placa de porcelanato.



Fonte: Dondi (2009).

3.4 EFEITO DO QUARTZO

O silício é o segundo elemento químico, depois do oxigênio, mais abundante da crosta terrestre, e o óxido formado por ele (SiO_2) constitui 60% em massa do mesmo. Em virtude disso, o quartzo por ser um material único devido a seu elevado nível de pureza de SiO_2 , está presente em matérias-primas utilizadas para a produção de materiais

cerâmicos e pode ser encontrado na forma de quartzitos e como impureza em argilas, feldspatos e filitos. (BARBA et al., 2002).

Portanto, o quartzo é uma fase cristalina muito presente na microestrutura de materiais cerâmicos, sobretudo naqueles à base de silicatos, com é o caso dos produtos destinados à construção civil. Sua composição química contém unicamente silício como cátion, o qual apresenta um número de coordenação igual a quatro. Apresenta geometria tetraédrica originando estruturas tridimensionais, nas quais cada cátion Si^{4+} se encontra unido a quatro íons de oxigênio O^{2-} , formando redes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. (BARBA et al., 2002).

A sílica apresenta várias fases cristalinas diferentes, dentre elas as mais estudadas são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. A tridimita é a forma mais rara e a cristobalita apresenta-se na forma de partículas muito pequenas, resultante da ruptura da rede de caulinita ou da transformação do quartzo. (BARBA et al., 2002).

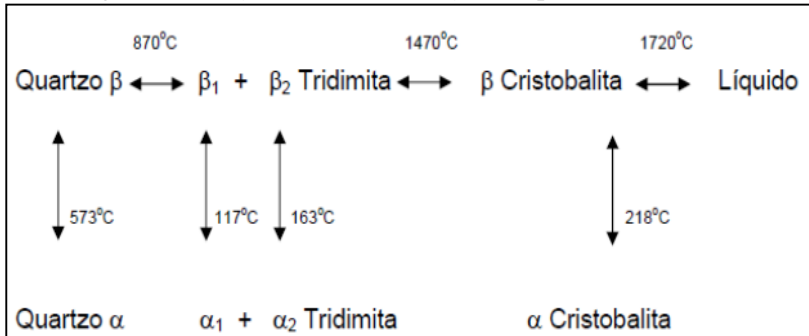
Seu intervalo térmico de estabilidade e suas respectivas transformações alotrópicas podem ser descritas da seguinte forma:



O quartzo se dilata uniformemente até os 573°C . As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão. Implicam em reordenação estrutural com ruptura de ligações entre silício e oxigênio e reorganização dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Todas essas reações são reversíveis e ocorrem com uma velocidade extremamente lenta, e como consequência, as três fases encontram-se na natureza, apesar de somente o quartzo ser uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente. (BARBA et al., 2002).

As transformações entre as variedades cristalinas α e β são denominadas de reações de inversão, as quais correspondem à formação de fases estáveis de alta e baixa temperatura. Essas reações implicam em variações estruturais, sem que haja ruptura ou formação de novas ligações. Esses tipos de reações ocorrem com velocidades extremamente rápidas e, assim como as reações de conversão, também são reações reversíveis, conforme Figura 3. (BARBA et al., 2002).

Figura 3 - Reações de transformação do quartzo.



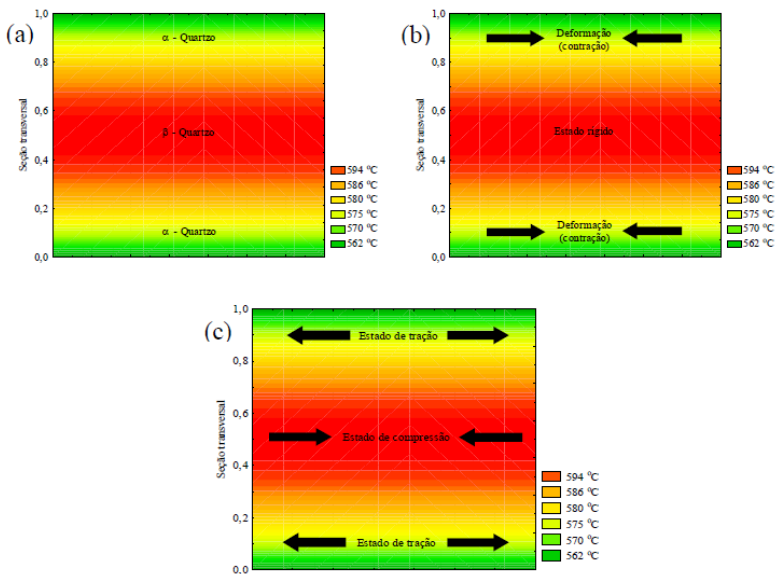
Fonte: Barba et al., (2002).

Durante a etapa de resfriamento, após a sinterização de materiais cerâmicos que contenham quartzo, é comum a ocorrência de trincas e/ou a ruptura catastrófica do material caso o resfriamento não seja controlado durante a transformação alotrópica do quartzo $\beta \xrightarrow{573^\circ\text{C}} \alpha$ (ALBERO et al., 1991; ACIMAC, 2005).

Durante essa transição, quando o gradiente térmico entre o centro e a superfície é alto, as partículas cristalinas de quartzo mais próximas à superfície do material sofrem a transformação alotrópica quartzo $\beta \xrightarrow{573^\circ\text{C}} \alpha$ antes que as partículas situadas no centro do material, o qual ainda apresenta temperaturas acima de 573°C . Devido a esta transformação alotrópica superficial, ocorre consequentemente uma deformação vinculada à redução volumétrica abrupta do quartzo beta para o quartzo alfa. Essa deformação conduz a uma retração na superfície do material, enquanto o centro encontra-se em estado rígido, não possibilitando a relaxação de tensões. Consequentemente, para haver um equilíbrio mecânico, a superfície fica submetida a um estado de tração. (DAL BÓ, 2012).

Em estudo, Dal Bó (2012), demonstrou com os resultados da parte térmica do modelo matemático que é possível obter o perfil de temperatura na seção transversal do material, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Gradiente térmico da matriz durante a transformação do quartzo (a) e mecanismo de geração das tensões internas (b) e (c).



Fonte: Dal Bó (2012, p. 59).

A Figura 4 mostra que a superfície do material cerâmico ficou submetida a um esforço de tração durante a transformação alotrópica do quartzo. A magnitude desse esforço de tração depende de algumas propriedades do material, como o coeficiente de expansão térmica, módulo de elasticidade e a viscosidade. Além disso, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material também afeta esse esforço mecânico. Para a matriz, durante essa etapa do resfriamento, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície foi de aproximadamente 30°C, variando de 562 a 594°C, faixa essa que potencializa as tensões térmicas devido à intensidade da contração térmica do quartzo. (DAL BÓ, 2012).

3.5 MECANISMOS DE REFORÇO

Pelas semelhanças existentes entre porcelanato e porcelanas triaxiais, se aceitam basicamente três teorias sobre mecanismo de reforço: a) a interconexão de cristais de mulita; b) a dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho do defeito natural de Griffith; c)

reforço da matriz associado à diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e as partículas cristalinas dispersas (DE NONI Jr et al., 2010).

Os melhores desempenhos técnicos dos porcelanatos comparado com os demais revestimentos cerâmicos estão intimamente ligados com a maior resistência mecânica desta classe de produto. Os principais mecanismos de reforço em placas de porcelanatos estão relacionados com: 1) redução da porosidade (tamanho e forma); 2) tensões residuais microscópicas; 3) tensões residuais macroscópicas (MAGAGNIN, 2014). Cada fator atua em um ou mais parâmetros da equação de Griffith, equação 1.

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} \quad (1)$$

Onde:

σ_f : resistência mecânica (MPa);

K_{Ic} : tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

a : tamanho do defeito natural de Griffith (μm);

Y : fator de calibração da mecânica da fratura.

Decompondo a tenacidade à fratura pode ser relacionada com o módulo de elasticidade e a energia de fratura, conforme a equação 2.

$$K_{Ic} = (2 \cdot E \cdot \gamma)^{1/2} \quad (2)$$

Onde:

K_{Ic} : tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

E : módulo de elasticidade (MPa);

γ : energia de fratura (J/m²).

Deste modo, observa-se que a resistência mecânica de um material cerâmico está controlada por dois fatores: a) a tenacidade à fratura; b) o tamanho do defeito natural.

3.5.1 Porosidade

A porosidade assume papel importante no efeito da microestrutura sobre as propriedades dos produtos cerâmicos, principalmente nos porcelanatos. Durante o tratamento térmico, a maior parte da porosidade é eliminada. De 980 a 1170°C tem início a fusão dos

componentes com redução da porosidade. É frequente este processo de eliminação de poros serem incompleto, permanecendo porosidade residual. A porosidade residual terá uma influência negativa sobre a resistência à flexão do material por dois motivos: (1) os poros reduzem a área de seção transversal através da qual uma carga é aplicada; (2) atuam como concentradores de tensão (CALLISTER, 1999).

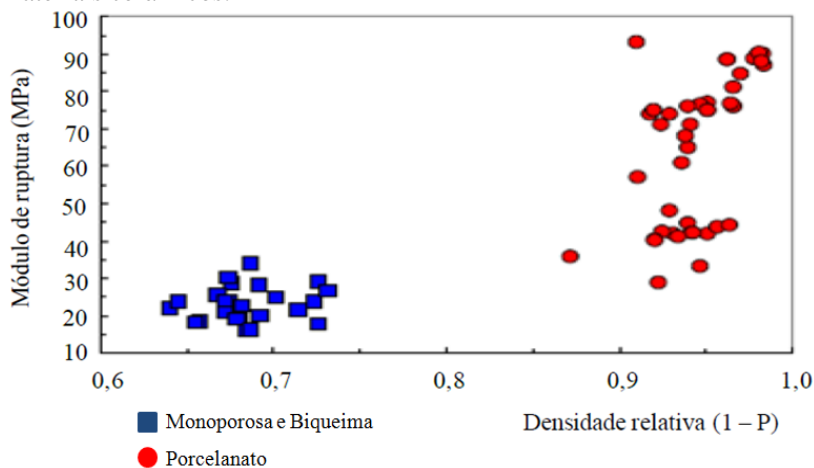
A resistência decresce com o aumento da porosidade. A relação para o efeito da porosidade pode ser expressa conforme a equação 3.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-nP)} \quad (3)$$

Onde, n varia de 4 a 7 e P é a fração volumétrica de poros; σ_0 é a resistência mecânica do produto sem porosidade.

A Figura 5 apresenta um gráfico que relaciona a resistência mecânica em função da porosidade para vários revestimentos cerâmicos comerciais. Quanto menor a porosidade, maior a resistência mecânica. Ainda assim, observa-se uma grande dispersão entre os valores, evidenciando que há outros mecanismos atuando na microestrutura da placa que alteram os resultados de resistência, principalmente para valores de densidade relativa acima de 0,9 (DONDI, 2009).

Figura 5 – Módulo de ruptura em função da densidade relativa de materiais cerâmicos.



Fonte: Dondi (2009).

3.5.2 Tensões residuais microscópicas

Em muitos estudos de porcelanas triaxiais, o quartzo tem sido considerado importante no resultado final do produto. Em revestimentos cerâmicos, este papel é ainda mais crítico, pois o quartzo é a fase cristalina mais abundante no produto final, conforme Figura 2 (SANCHEZ et al., 2010).

Em se tratando de tensões residuais existentes em escala microscópica no porcelanato, estas são originadas em função da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das partículas de segunda fase, em especial das partículas cristalinas, e da matriz vítrea. Uma partícula esférica de material isotrópico (c) dispersa em uma matriz infinita (m) desenvolve sobre a matriz uma tensão residual que pode ser prevista de acordo com Selsing, equação 4:

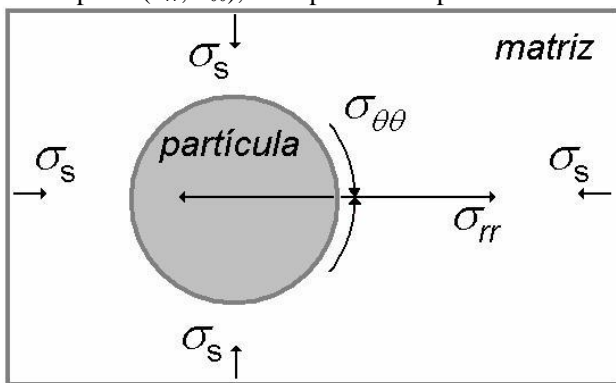
$$\sigma_{rr} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T'}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_c}{E_c}} \cdot \left(\frac{R}{R+l} \right)^3 \quad (4)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{-\sigma_{rr}}{2}$$

Onde: σ_{rr} é a tensão radial; $\Delta\alpha$, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz; $\Delta T'$, o intervalo de temperatura de resfriamento, no caso de uma matriz vítrea, se considera desde aproximadamente a temperatura de transformação vítrea até a temperatura ambiente; R , o raio da partícula; l , a distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz; $\sigma_{\theta\theta}$, a tensão tangencial; E_m módulo de elasticidade da matriz; E_c módulo de elasticidade de uma partícula; ν_m coeficiente de Poisson da matriz; ν_c coeficiente de Poisson de uma partícula (DE NONI Jr, 2007).

A Figura 6 mostra uma representação dos possíveis estados de tensão residual macroscópica e microscópica na superfície do porcelanato (DE NONI Jr, 2007).

Figura 6 - Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas (σ_s) e microscópicas (σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$), na superfície do porcelanato.



Fonte: De Noni (2007, p. 28)

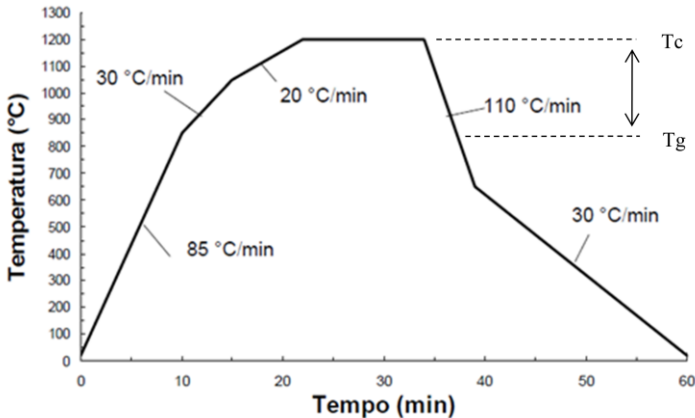
Para o caso do porcelanato, as maiores tensões são aquelas desenvolvidas pelas partículas de quartzo, pois os outros componentes apresentam valores menores para $\Delta\alpha$. O quartzo- α , por possuir um coeficiente de expansão térmica maior que a matriz, origina tensão residual microscópica radial de tração e tangencial de compressão sobre a matriz vítrea. Dependendo da magnitude destas tensões, as partículas podem desprender-se da matriz e gerar microfissuras. Nesse caso, as tensões residuais microscópicas são aliviadas. Partículas de quartzo dispersas na matriz vítrea proporcionam o aumento da energia de fratura provocado pelo desvio da propagação da fissura iniciada na peça. As partículas que continuam conectadas à matriz vítrea auxiliam na proteção da microestrutura pelo fato de existir diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz em relação às partículas de quartzo provocando tensão de compressão na matriz vítrea (DE NONI Jr, 2007).

Muitos trabalhos sobre porcelanas triaxiais indicam que as partículas de quartzo de tamanho compreendido entre 20 e 30 μm são aquelas que produzem os máximos valores de resistência mecânica por seguirem conectadas à matriz, sem dissolver-se demasiadamente durante a queima. Este intervalo de tamanho é muito comum em composições de porcelanato industrial. (BERNARDIN, 2006).

3.5.3 Tensão residual macroscópica

As tensões macroscópicas em porcelanato podem ser produzidas como consequência da elevada taxa de resfriamento entre a temperatura máxima de queima (T_c) e a temperatura de transformação alotrópica do quartzo (DE NONI Jr, 2007). Este intervalo coincide, aproximadamente, com a região entre a temperatura de fusão dos feldspatos e a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz (a temperatura de transição vítrea de vidros provenientes de ortoclásio e albita natural são respectivamente 875 e 815°C). Na Figura 7 se detalha este intervalo dentro de uma curva de queima tipicamente aplicada para porcelanato. Trata-se, portanto, de um processo semelhante à têmpera em vidros.

Figura 7 - Curva de queima aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura (T_c , T_g) no qual se pode desenvolver um processo de têmpera.



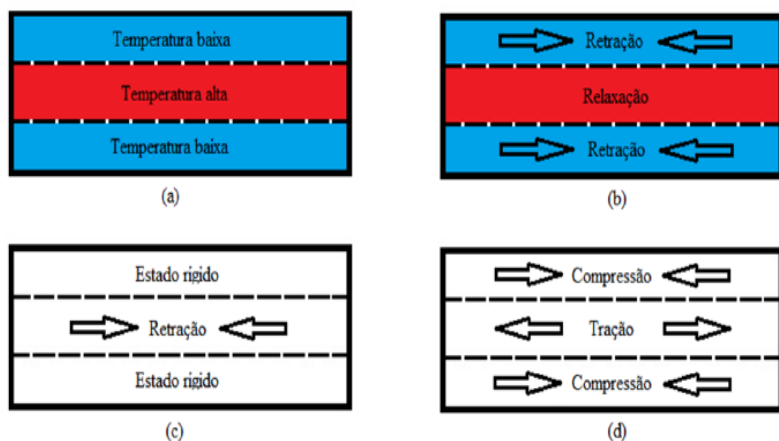
Fonte: De Noni (2007).

O resfriamento rápido é comumente chamado de têmpera (*quenching*). O processo de têmpera envolve um resfriamento rápido desde altas temperaturas até a temperatura ambiente. Por um lado a têmpera apresenta a vantagem de acelerar significativamente o processo de produção; por outro lado, pode melhorar a resistência mecânica devido à geração de uma tensão de compressão permanente aplicada à superfície do material. Essa tensão permanente presente no material é chamada de tensão residual.

Nos vidros, devido às elevadas velocidades de resfriamento empregadas e à baixa difusividade térmica do material, se estabelece um gradiente térmico entre a superfície e o interior (DE NONI Jr, 2007).

A Figura 8 mostra a sequência de geração das tensões residuais macroscópica em uma seção transversal de um vidro homogêneo. (DAL BÓ, 2012).

Figura 8 - Mecanismo de geração de tensões residuais, (a) resfriamento inicial da superfície, (b) retração na superfície e relaxação no centro, (c) estado rígido na superfície e retração no centro e (d) estado de tensões residuais.



Fonte: Dal Bó (2012, p. 16).

Durante o estágio inicial da têmpera, a superfície resfria mais rapidamente do que seu interior, em pouco tempo a diferença entre o centro e a superfície atinge o valor máximo. Em seguida o centro inicia o resfriamento agora de forma mais rápida do que a superfície até atingir o equilíbrio térmico. Essa diferença de retração tende a provocar tensões de tração na superfície e compressivas no centro. Materiais com alto percentual de fase vítrea não apresentam comportamento elástico, sendo que em altas temperaturas as tensões são relaxadas, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de relaxação. Assim, grande parte das tensões induzidas em altas temperaturas é relaxada, enquanto que a maioria das tensões induzidas em estágios posteriores do resfriamento permanece quando o material está à temperatura ambiente (DAL BÓ, 2012).

De Noni Jr (2007), mostrou que em materiais cerâmicos como porcelanatos submetidos a resfriamentos rápidos as tensões residuais macroscópicas na superfície são evidenciados pelo aumento da força de ruptura do material.

As placas de vidro submetidas a estas condições de resfriamento desenvolvem um perfil de tensão residual parabólico ao longo de sua espessura. A equação 5 representa uma estimativa da tensão de compressão máxima que pode originar-se na superfície (NAVARRO, 2003).

$$\sigma_s = \frac{-2.\alpha.E.\Delta T}{3.(1-\nu)} \quad (5)$$

onde:

σ_s : tensão residual na superfície (MPa);

α : coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);

E: módulo de elasticidade (GPa);

ν : coeficiente de Poisson;

ΔT : máxima diferença de temperatura entre o interior e a superfície quando o interior da placa atinge o estado rígido ($^{\circ}\text{C}$).

Já para porcelanatos, a equação que prevê a resistência mecânica de um material com tensão residual macroscópica na superfície, pode ser descrita como segue:

$$\sigma_s = \frac{K_{Ic}}{Y.a^{1/2}} - \sigma_s \cdot \left(\frac{2 \cdot s}{\pi} \cdot a + 1 \right) \quad (6)$$

Todos os parâmetros da equação 6, com exceção do tamanho do defeito natural (a), podem ser determinados experimentalmente. O parâmetro ' s ' se refere à espessura do material. O valor de ' a ' pode então ser calculado por métodos iterativos.

A otimização das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos com o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas tem sido objetivo de muitos trabalhos (DE NONI JR et al., 2008b; BERMEJO et al., 2008; DAL BÓ, 2012; MAGAGNIN et al. 2014; DELAVI, 2016).

3.5.4 Efeito do tamanho da partícula de quartzo e teor de mulita sobre o comportamento mecânico de porcelanato

Em estudo publicado, De Noni Jr et al. (2009), mostraram que o quartzo nas composições de porcelanato aporta contribuição ao coeficiente de expansão térmica da mistura equivalente ao coeficiente do parâmetro de rede ‘c’, que é menor que o coeficiente atribuído ao quartzo policristalino. Os resultados indicam que o comportamento anisotrópico determina o desprendimento total das partículas de quartzo em relação à fase vítrea, devido à elevada fração acima do tamanho crítico, para o parâmetro ‘c’, estimado em torno de 44 μm .

Ito (1981) propôs um modelo, baseado na mecânica da fratura, que pode prever o diâmetro de partícula crítico (d_c) a partir do qual a partícula se desprenderia da matriz, equação 7:

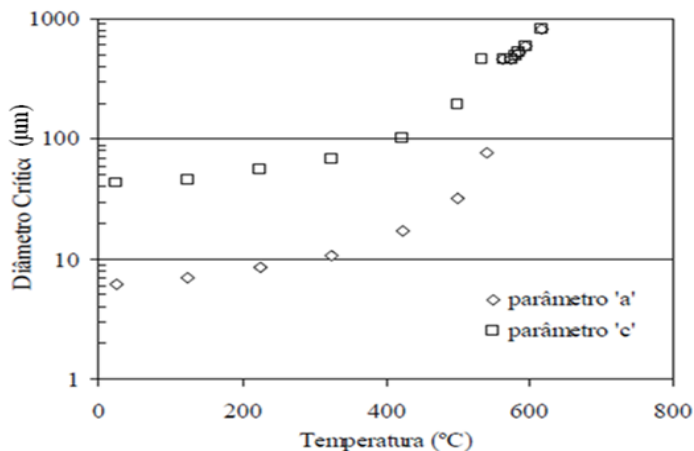
$$d_c = \frac{1}{0,15 \cdot \text{sen}(\omega \cdot (2 - \text{sen } \omega))} \cdot \frac{\gamma_i \cdot k_e}{(\Delta\alpha \cdot \Delta T)^2} \quad (7)$$

Onde: γ_i é a energia de fratura da matriz; ω , a relação de tamanho de uma fissura semi-esférica com o diâmetro da partícula, $\omega \sim 0,3$ corresponde a um valor típico calculado por Ito (1981).

$$K_e = \frac{1 + \nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1 - 2\nu_c}{E_c} \quad (8)$$

Segundo o estudo, De Noni Jr et al., (2009), é possível aplicar a equação 7 para avaliar a evolução do tamanho de partícula crítico em função da temperatura de resfriamento. A Figura 9 apresenta a evolução do tamanho crítico para os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ (considerando, por simplificação, que a energia de fratura da matriz não é função da temperatura, $\gamma_{i,m} = 3,5 \text{ J/m}^2$).

Figura 9 - Diâmetro Crítico (equação 7) das partículas de quartzo em função da temperatura de resfriamento, calculado para os parâmetros de rede 'a' e 'c'.



Fonte: De Noni (2007, p. 67).

O tamanho crítico diminui à medida que o corpo-de-prova se resfria até atingir um valor mínimo na temperatura ambiente. Entretanto, o diâmetro crítico para o parâmetro 'a' apresenta uma acentuada diminuição entre 573 e 500 °C de ~460 μm para ~30 μm, reduzindo até ~6 μm a 25°C. Para o parâmetro 'c' a redução do tamanho crítico entre 573 e 500°C vai de ~460 μm para ~195 μm e assumindo valor de ~44 μm a 25°C. Quanto maior o tamanho da partícula de quartzo, mais cedo será produzido o desprendimento da matriz e, portanto, a deterioração microestrutural, esse desprendimento aliado a tensões térmicas de tração na superfície contribui para o aumento do tamanho do defeito natural. (DE NONI Jr, 2007).

As partículas de quartzo com tamanho compreendido entre 6 e 44 μm se apresentam parcialmente conectadas à microestrutura. Partículas menores de 6 μm podem ser rapidamente dissolvidas e formar regiões vítreas ricas em SiO₂, o que reduz significativamente o coeficiente de expansão térmica local e promove redução da energia de fratura (DE NONI Jr et. al., 2009).

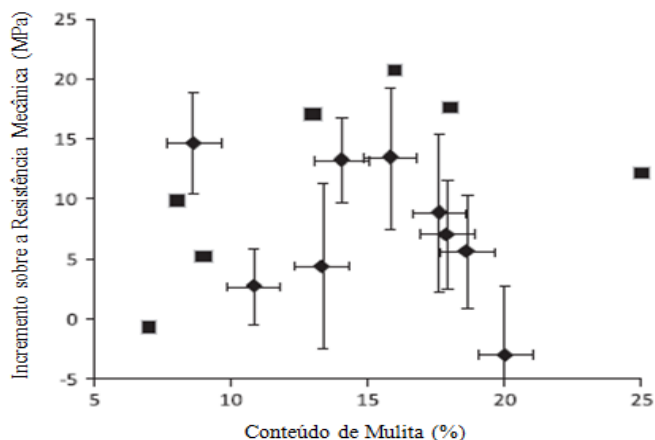
Outro fator fundamental para o comportamento mecânico são as taxas de resfriamentos, que interferem na degradação das microestruturas. De Noni Jr et al. (2011), afirmam que para uma mesma condição de resfriamento rápido, quanto maior a diferença entre a resistência mecânica de um corpo de prova resfriado lentamente e outro

rapidamente, menos degradada está à microestrutura. O autor relata que o teor de mulita tem efeito direto sobre a proteção microestrutural. Entretanto, este comportamento exibe um teor ótimo de mulita para promover a proteção microestrutural.

Em estudo recente, Magagnin et al. (2014), mostram que o excesso de mulita formada pode contribuir negativamente para a proteção microestrutural. Sendo que o valor ótimo fica numa faixa de teor de mulita entre 14 e 18%. Este fenômeno pode ser explicado pela possível geração de tensão microscópica de tração na matriz vítrea, uma vez que o coeficiente de expansão térmica da mulita é menor do que o da matriz. Esta faixa de mulita vem de encontro aos resultados atingidos por De Noni Jr et al. (2011), que em seu estudo estava compreendido entre 13 a 18% de mulita, com teor ótimo em 16%.

Na Figura 10, estão apresentados os resultados da diferença da resistência mecânica à flexão no resfriamento rápido e lento em função do conteúdo de mulita dos trabalhos de Magagnin (2014) e De Noni Jr (2011), ambas publicadas, para efeito comparativo. Os resultados reforçam significativamente as conclusões de que um teor de mulita em torno de 16% é ideal no que diz respeito ao reforço microestrutural no desempenho de porcelanatos em condição de resfriamento rápido.

Figura 10 - Gráfico do aumento da resistência mecânica com resfriamento rápido x conteúdo de mulita formada na queima. Sendo que (♦) dados relatados por Magagnin et al, 2014; (■) dados relatados por De Noni Jr et al, 2011.



Fonte: Magagnin et al, 2014.

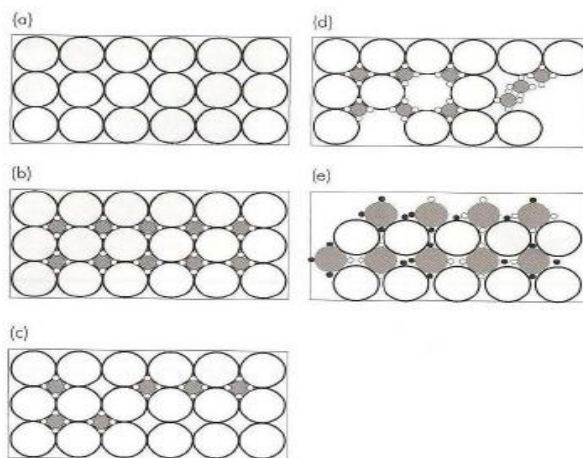
3.6 EMPACOTAMENTOS DE PARTÍCULAS

3.6.1 Efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento de partículas

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento de partículas que os constituem (DINGER, FUNK 1997; DINGER 2001). Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares, entre outros exemplos. Por outro lado, empacotamentos de baixas densidades são necessários, por exemplo, na produção de revestimentos isolantes térmicos.

O estudo do empacotamento de partículas, Figura 11, pode ser definido, segundo McGeary (1961 apud PANDOLFELLI et al., 2000), como o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim, sucessivamente.

Figura 11 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas



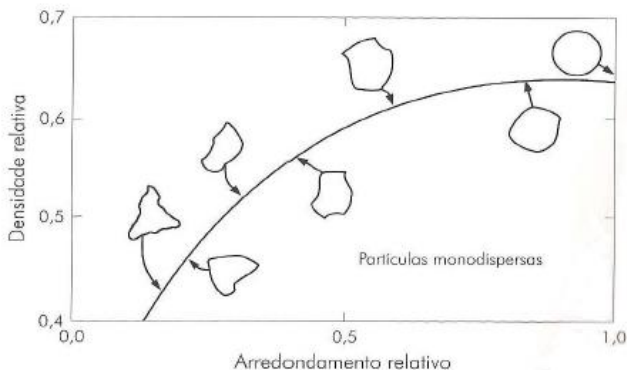
Fonte: Pandolfelli et al (2000)

3.6.2 Fatores que afetam o empacotamento de partículas

De uma maneira geral, empacotamentos reais (estruturas de empacotamento aleatório) de monodispersões esféricas ocorrerão sempre com o mesmo fator de empacotamento ($P_r \approx 0,60 - 0,64$), apesar de ser teoricamente possível obter valores superiores, no caso de estruturas ordenadas ($P_r < 0,74$). Entretanto uma série de fatores pode alterar essa condição, como morfologia, porosidade e densidade das partículas.

O primeiro fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a sua morfologia, forma (PANDOLFELLI, 2000). Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12 - Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas.

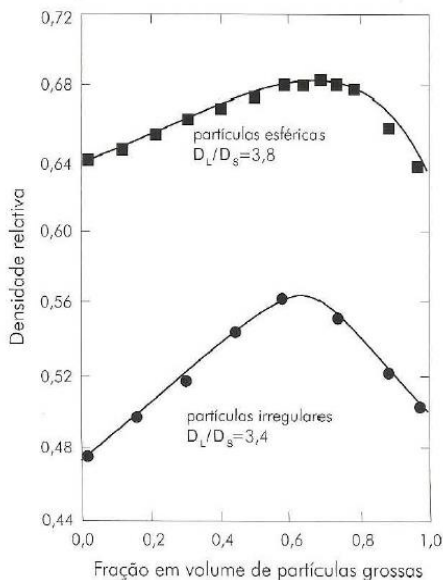


Fonte: Pandolfelli et al (2000)

Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial específica.

O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação à densidade de empacotamento, é o mesmo do que em partículas esféricas, mas com valores inferiores de densidades, conforme Figura 13.

Figura 13 - Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular.

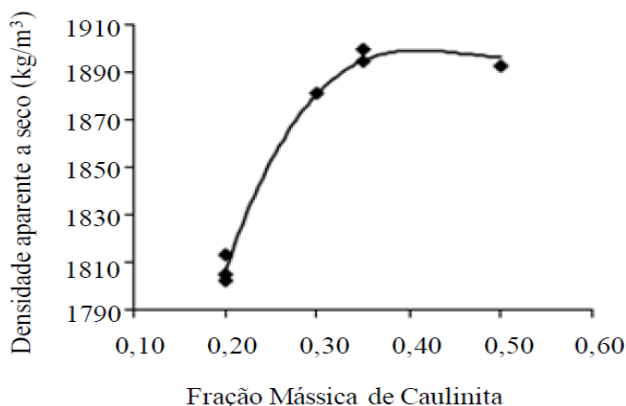


Fonte: Pandolfelli et al (2000).

Observa-se que os picos de máximas densidades ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre partículas grossas (D_L) e finas (D_S), não dependendo do formato das mesmas. Porém ocorre uma maior evolução da densidade nos irregulares do que nos regulares, apesar do menor valor.

Estes valores máximos de densidade relativa da Figura 13 vêm de encontro aos resultados obtidos por De Noni Jr (2007). Na oportunidade o estudo mostrou uma máxima densidade aparente para um teor de aproximadamente 33% de partículas finas de caulinita e 67% para a fração grosseira, conforme Figura 14.

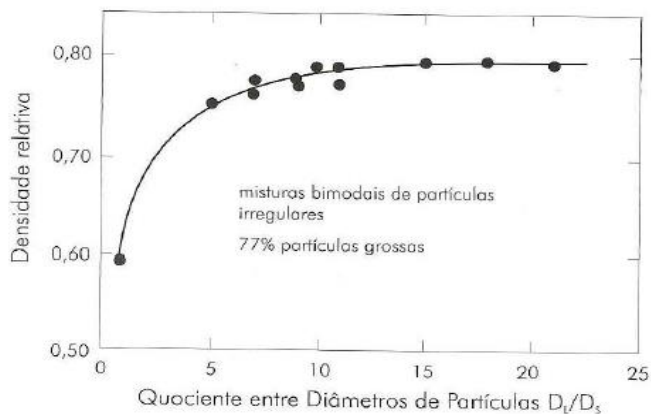
Figura 14 - Densidade da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita



Fonte: De Noni Jr (2007, p.81)

Através do controle de distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores (Figura 15).

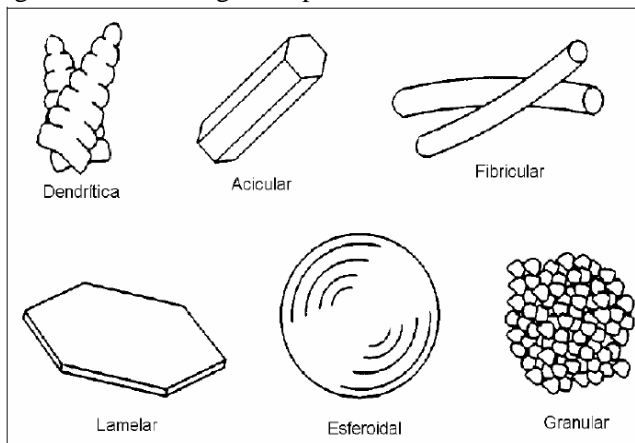
Figura 15 - Densidade de empacotamento máximo (77% agregados grossos) em função da relação entre os tamanhos de partículas para misturas bimodais de partículas minerais irregulares.



Fonte: Pandolfelli et al (2000).

Devido à elevada quantidade possível de formatos de partículas (Figura 16) e, por consequência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas.

Figura 16 - Morfologia das partículas



Fonte: Thummler e Oberacker (1993); Darolt (2009, p. 40).

As irregularidades na forma das partículas podem gerar estruturas que nunca alcançarão um empacotamento máximo, devido a condições geométricas. Esse é um problema que ocorre em cerâmicas contendo argilas, pois as partículas dos argilominerais são placas ou tubos de dimensões micrométricas.

A porosidade interna das partículas é outro fator que afeta negativamente a obtenção de empacotamentos de alta densidade relativa. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada, ou com porosidade aberta. Para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas densas e com a menor porosidade possível. Porém partículas densas não são as mais usuais (PANDOLFELLI, 2000).

3.7 TEORIA DE MOAGEM

A moagem dos porcelanatos é mais enérgica e envolve maior custo comparado a outros tipos de cerâmicas para revestimentos, pois deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente,

elevada gresificação com valor de absorção de água praticamente nulo. (TASKIRAN, 2006; SURYANARAYANA, 2001).

Uma moagem não eficiente poderá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar arrancamento de partículas durante a etapa de polimento, além do aparecimento de até então poros fechados na superfície. Além disso, a resistência mecânica após queima está diretamente relacionada com os tamanhos dos microporos gerados no interior da peça, os quais dependem do tamanho de partículas da massa e da quantidade e viscosidade de fase vítrea presente (TASKIRAN, 2006).

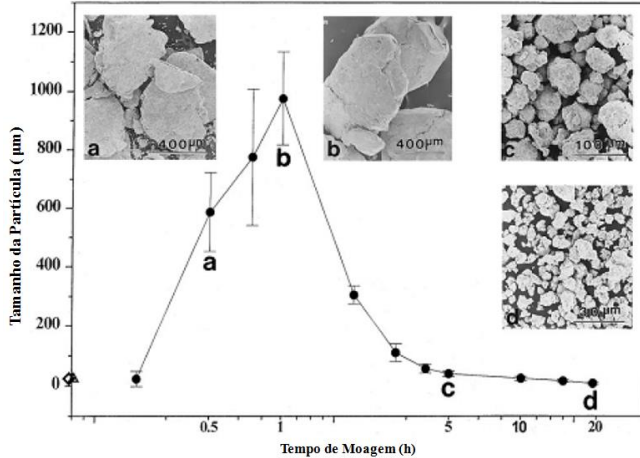
Caso a moagem seja excessiva, pode haver comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e baixa resistência mecânica seca, além de aumentar a retração linear das placas durante a queima. (TASKIRAN, 2006).

As funções da moagem são: fragmentar a matéria, aumentar a área superficial das partículas, misturar e homogeneizar as matérias-primas constituintes da massa.

Na moagem convencional de uma massa porcelânica, há constituintes de diferentes durezas, o que num extenso tempo de moagem para redução do tamanho de partícula de um constituinte pode acarretar moagem em demasia de outro. (TASKIRAN, 2006; SURYANARAYANA, 2001).

Com o andamento do processo de moagem, as partículas antes de tamanhos maiores e formas irregulares, vão sendo reduzidas ao mesmo tempo em que tomam a forma esférica em função do desgaste sofrido por elas com o atrito durante a moagem. Assim a eficiência inicial da moagem não é a mesma, o que torna necessário longos tempos de moagem (cerca de 10 – 20 h). Além disso, na moagem convencional, as partículas tendem a se aglomerar no meio tempo da moagem (em virtude da redução do tamanho com consequente maior área de contato entre as partículas), dando uma falsa ideia de maior tamanho de grãos, que serão posteriormente fragmentados, Figura 17 (DEMÉTRIO, 2011).

Figura 17 - Demonstração da redução da eficiência da moagem ao longo do processo de moagem



Fonte: Demétrio (2011, p. 16).

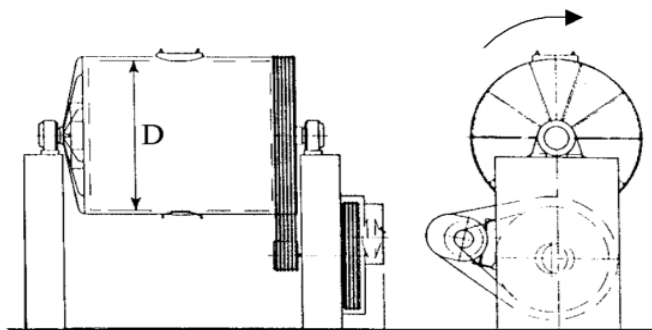
3.7.1 Moagem convencional

O moinho de bola é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, nomeadamente para a moagem de pastas, ou dos seus componentes duros (principalmente em cerâmica de pavimentos, revestimentos, sanitários, louça utilitária e decorativa). A moagem neste tipo de moinhos pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido. Estes moinhos são constituídos por um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é impresso um movimento de rotação, conforme Figura 18. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

No seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a serem moídos. A velocidade de rotação dos moinhos de bolas é calculada em função da velocidade angular crítica (V_{AC}), que é a velocidade à qual as componentes das forças centrífugas e do peso do material se igualam (resultando nula a ação de moagem) e que se encontra relacionada com o diâmetro interno do moinho (D) pela seguinte equação:

$$V_{AC} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (9)$$

Figura 18 – Moinho de bolas convencional descontínuo (D – diâmetro interno)



Vista principal

Vista lateral

Fonte: Ribeiro e Abrantes (2001).

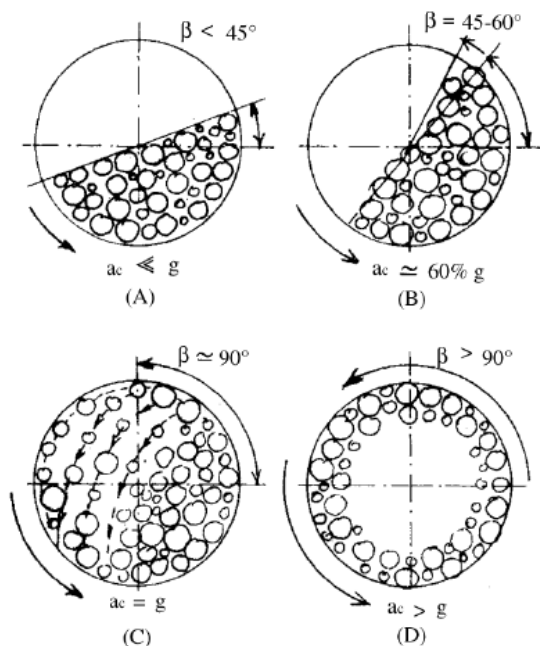
A velocidade ótima de rotação é da ordem dos 75% da velocidade crítica, aplicável para moinhos com corpos moedores de baixa densidade, recomendando-se valores inferiores, da ordem dos 60%, quando se utilizam corpos moedores de alta densidade. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

A Figura 19 ilustra quatro diferentes situações, em termos de velocidade de rotação do moinho, determinando diferentes rendimentos de moagem. Em (A) a aceleração centrífuga (a_c) é muito inferior à aceleração da gravidade (g), o que origina um ângulo formado pelas bolas (β) inferior a 45° e, conseqüentemente, um baixo grau de moagem devido às esferas deslizar para trás sobre o revestimento. Em (C) o ângulo β é aproximadamente igual a 90° , a partir do qual se atinge a velocidade crítica e deixa de haver moagem, as esferas próximas da parede do revestimento tomam lugar a uma centrifugação parcial enquanto as mais afastadas caem em queda livre descrevendo uma parábola, o chamado efeito catarata. Já no caso (D), a aceleração centrífuga é bem maior do que a aceleração da gravidade ($\beta > 90^\circ$) terá então a centrifugação total das esferas, na qual a ação de moagem é praticamente inexistente. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

Em (B), caso ideal, as bolas elevam-se até um ângulo de $45\text{--}60^\circ$, relativamente à horizontal, e rolam em cascata até a zona inferior do moinho promovendo um bom grau de moagem. No entanto, devido à grande quantidade de bolas, a sua queda não é livre e não ocorre para todas ao mesmo tempo: as das camadas mais internas têm menor força

centrífuga e caem antes das que se situam nas camadas mais externas. De todos estes movimentos (queda das bolas mais periféricas e rolamento das mais centrais umas sobre as outras) deriva a ação de moagem por choque, esmagamento, corte e atrito dos materiais que se encontram misturados com os corpos moedores (RIBEIRO e ARANTES, 2001).

Figura 19 - Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas para quatro diferentes valores da aceleração centrífuga (a_c). β – ângulo formado entre o plano das bolas inclinadas e a horizontal (*ângulo de cascata*).



Fonte: Ribeiro e Abrantes (2001).

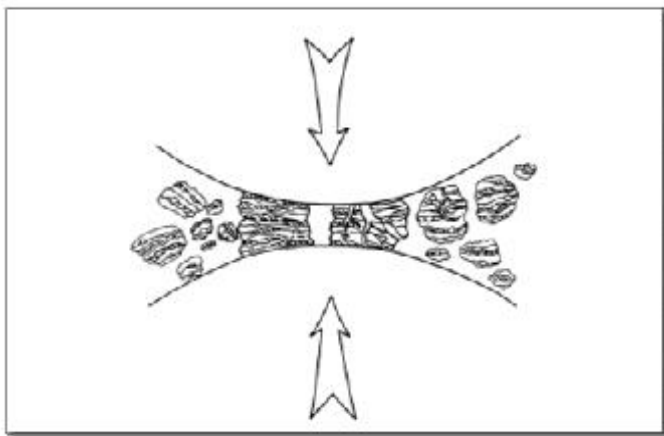
O material a ser moído deve encher, ou exceder ligeiramente, o espaço vazio entre as bolas. A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho. No entanto essa ocupação de volume não é efetiva, dado os espaços vazios entre as bolas, pelo que o volume real ocupado é de, aproximadamente, 60% desse volume. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

3.7.2 Moagem de alta energia

A expressão moagem de alta energia (*high energy Ball-milling*) é um termo genérico que pode ser usado para designar vários processos como, por exemplo, processo de elaboração mecânica de ligas (quando envolve mistura de pós elementares), moagem convencional (cominuição/amorfização mecânica envolvendo elementos puros ou compostos) e moagem com reação (cominuição/amorfização mecânico-química envolvendo misturas reativas). Estes processos têm sido usados com sucesso na preparação de metais e ligas nanoestruturados, bem como no processamento de materiais cerâmicos (ZHANG, 2004).

A técnica da moagem de alta energia tem sido difundida, já que favorece a deformação plástica e reduz tempos de processo. Durante a moagem de alta energia, as partículas de pó são repetidamente pressionadas, soldadas a frio, fraturadas e reaglomeradas. Normalmente, cerca de 1000 partículas com um peso total de 0,2 mg são presas durante cada colisão (Figura 20). A força do impacto deforma plasticamente a partícula do pó, iniciando o encruamento e fratura (DEMÉTRIO, 2011).

Figura 20 - Colisão esfera - pó - esfera durante a moagem de alta energia



Fonte: Demétrio (2011, p. 15).

O Produto final do processo de moagem de alta energia depende das seguintes variáveis: (a) tipo (características específicas, exemplo velocidade) do moinho; (b) tempo de moagem; (c) atmosfera / meio de moagem; e (d) interação dos pós elementares. Dependendo destas

variáveis, podem-se obter materiais estequiométricos, amorfos, quase cristalinos, nanocristalinos e soluções sólidas metaestáveis e/ou super saturadas (SURYANARAYANA, 2001).

Atualmente, o moinho mecânico de alta energia, (comumente conhecido como Atritor), é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina, e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos. (ZHANG, 2004).

No ramo cerâmico de revestimentos, ainda é pouco utilizado essa técnica de moagem, devido as matéria primas de natureza (argilas e feldspatos) possuir um tamanho de partida muito maior do que os diâmetros dos elementos moedores da alta energia (esferas de 1 – 2 mm), isso prejudica sua eficiência de moagem e impossibilita a cominuição. Portanto esse processo de alta energia deve ser aplicado em série a uma moagem convencional após algumas horas de moagem, onde o tamanho de partícula fica numa faixa de 1 a 200 μm . O tamanho das partículas diminui exponencialmente com o tempo de moagem e chegam a alcançar tamanho de poucos microns em pequenos tempos de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

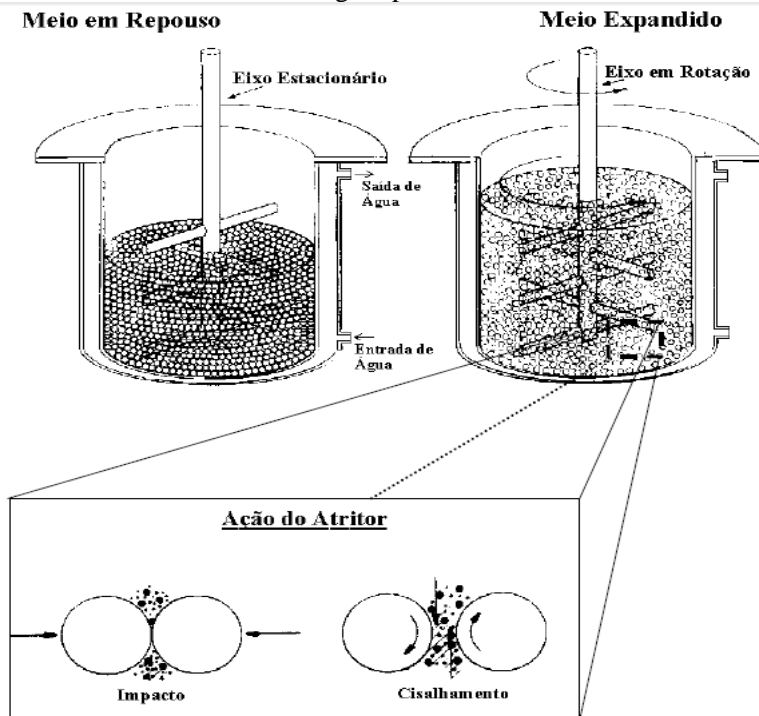
A eficiência da moagem pelo Atritor está relacionada pelo fato de que toda energia inserida é usada integralmente na agitação do meio, e não é usada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio (ZHANG, WANG, ZHU, 2003).

A operação do Atritor é simples e efetiva. O material a ser moído é colocado no recipiente estacionário do Atritor com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com aletas. Ambas as forças de impacto e cisalhamento resultam na redução do tamanho, assim como a dispersão homogênea da partícula. Essas eficientes forças de impacto e cisalhamento estão ilustradas na Figura 21. (SURYANARAYANA, 2001).

O tempo de moagem é reduzido em função do aumento da energia do moinho. Estudos indicam que, para um mesmo tipo e volume de carga, 20 min de moagem em moinho de bolas de alta energia equivalem a 20 h de moagem em moinho de bolas de baixa energia (YAMADA, 1993; SURYANARAYANA, 2001).

No interior do recipiente de moagem, deve haver espaço suficiente para o movimento das esferas, recomenda-se aproximadamente 50% do espaço do recipiente seja mantido vazio para os meios movimentar-se livremente. (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 21 - Mecanismo de funcionamento e as forças exercidas no moinho mecânico de alta energia tipo Atritor.



Fonte: Suryanarayana (2001).

3.7.2.1 Efeitos da ativação mecânica

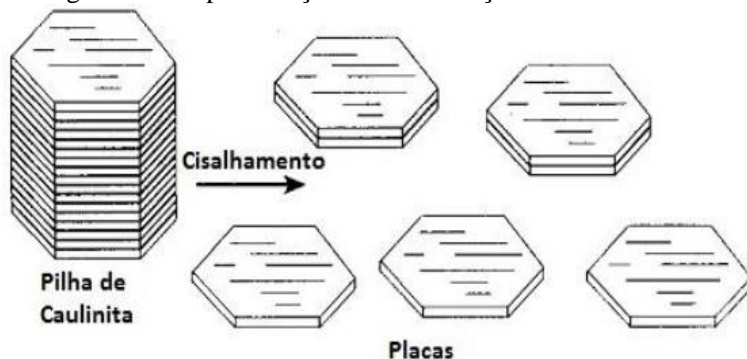
As propriedades dos argilominerais dependem fortemente da distribuição do tamanho e da forma das partículas, as quais podem ser alteradas por processamento mecânico, como na moagem de alta energia (BECKER, 2014).

A moagem de alta energia em partículas de argilominerais com estrutura lamelar pode causar os seguintes efeitos, principalmente nas caulinitas:

- Delaminação através da fratura ao longo dos planos basais das placas;
- Quebra transversal das camadas através da fratura paralela ao eixo *c*, através das placas.

A delaminação consiste no deslocamento de partículas lamelares de caulinita, que se apresentam na forma de micro sanduíches (*booklets*), por atrição entre estes e as esferas de um material mais duro. A Figura 22 mostra um diagrama esquemático apresentando como funciona este processo (BECKER, 2014).

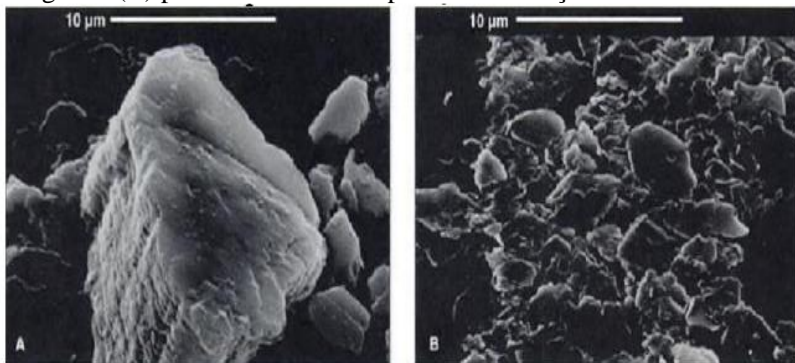
Figura 22 - Representação da delaminação da caulinita



Fonte: Murray (1984) apud Becker (2014, p. 44).

Na Figura 23 pode-se observar, por meio das micrografias da caulinita antes e depois da moagem, o efeito de delaminação. Quando há a quebra transversal das camadas de caulinita, as partículas perdem seu formato original hexagonal e tendem à aglomeração formando partículas arredondadas (PRUETT; PICKERING, 2006).

Figura 23 - Micrografia MEV (A) pilhas de caulinita antes da moagem e (B) placas de caulinita após a delaminação.



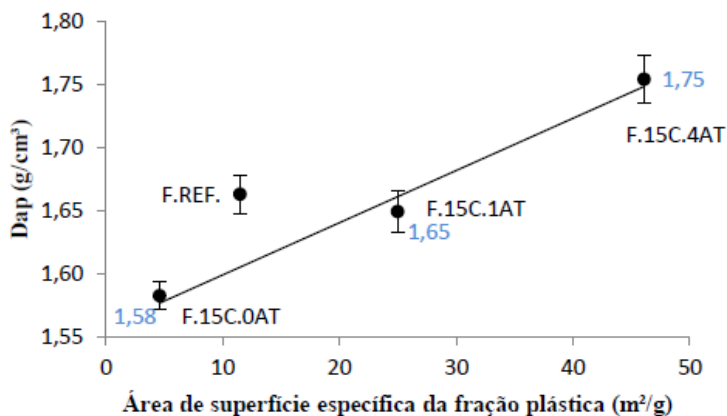
Fonte: Pruett; Pickering (2006).

O tratamento mecanoquímico tem sido aplicado para sintetizar nano partículas (YANG; TANG; QIU, 2004), reduzir a temperatura de transformação de fase (KANO et al., 2000; GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLABA, 2000), reduzir a temperatura de sinterização (SÁNCHEZ; TORRES; SAITO, 2004) e promover a reatividade de partícula (WU; OSS, 1996; RYOU, 2004).

De acordo com o estudo, Becker (2014), mostra que com a ativação mecânica por alta energia do caulim pode-se atingir a faixa de tamanho de partícula das argilas plásticas, atingindo níveis de plasticidade e fundência equivalentes. Em função do tempo de moagem, podem-se obter diferentes alterações na estrutura da caulinita, ocasionando efeitos diversos em seu comportamento térmico.

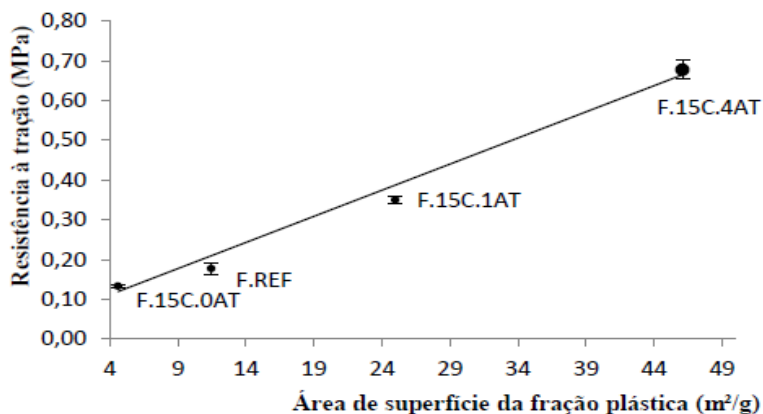
Os gráficos das Figuras 24 e 25 mostram a evolução da densidade aparente e da resistência mecânica a seco com o aumento da superfície específica da fração plástica. A substituição da argila pelo caulim causa uma redução na densidade aparente (1,66 para 1,58 g/cm³) e na resistência mecânica (0,19 para 0,13 MPa). Porém com o aumento do valor da área específica conseguido pela ativação mecânica fez incrementar o valor de densidade aparente a seco e da resistência mecânica de forma linear. (BECKER, 2014).

Figura 24 - Densidade aparente a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica



Fonte: Becker (2014, p. 64).

Figura 25 - Resistência à tração a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica



Fonte: Becker (2014, p. 63).

Baseado nessas teorias de moagens, empacotamento de partículas e pesquisas realizadas na área de mecanismo de reforço de porcelanato, neste estudo avaliou-se o efeito provocado pela moagem de alta energia em relação à distribuição de partículas, na redução do tamanho final do quartzo e na delaminação dos argilominerais, comparando com o que é atualmente feito com moinho de bolas convencional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o estudo, utilizou-se uma massa cerâmica de porcelanato técnico industrial proveniente de uma fábrica da região. Sua formulação de massa apresenta em matérias primas aproximadamente 50% de feldspatos, 25% de argilas e 25% de Caulins (% mássico).

A matéria prima quartzito não é utilizada, devido o alto % de SiO_2 provenientes das matérias primas de partida na formulação, as quais são responsáveis pela formação da fase cristalina quartzo após queima. Na Tabela 3 e 4 da seção “resultados e discussão”, será mostrada a composição química e mineralógica da massa em estudo.

4.2 MÉTODOS

O método empregado consistiu na preparação dos corpos de prova de uma massa industrial de porcelanato técnico por meio de um planejamento experimental de resíduos de moagens submetido a dois tipos: Moagem Convencional (M.C) e Moagem de Alta energia (M.A.E).

A etapa da moagem convencional é única e consiste diretamente no moinho de bolas realizado industrialmente nos diferentes resíduos definidos no planejamento experimental.

A etapa da moagem de alta energia consiste em uma sequencia da moagem convencional, ou seja, a massa é pré-moída no moinho de bolas até no resíduo definido pelo planejamento, coleta-se uma amostra, e após é finalizada a moagem em alta energia até atingir o resíduo estimado no planejamento experimental.

Essas combinações têm o objetivo de comparar as diferentes distribuições de tamanho de partículas originadas por dois tipos de moagem, porém o produto final com o mesmo % de resíduo.

As etapas do procedimento experimental utilizado no trabalho são mostradas no fluxograma da Figura 26.

Figura 26 - Fluxograma do planejamento do estudo



Fonte: o Autor.

4.3 PLANEJAMENTO DAS COMBINAÇÕES DE MOAGENS

As combinações das condições de moagens definidas, foram baseadas no estudo publicado por De Noni et al. (2011). Os resultados indicam que o comportamento anisotrópico determina o desprendimento das partículas de quartzo em relação à fase vítrea, devido à elevada fração acima do tamanho crítico, para o parâmetro ‘c’, estimado em torno de 44 μm .

Esse tamanho crítico para o quartzo apresenta relação com a abertura da peneira (#45 μm) utilizada na liberação dos resíduos de moagens industriais para a produção. A condição de referência da fábrica em estudo é de 3% de resíduo seco retido em malha 45 μm .

Com isso planejou-se as combinações de moagens a partir desse valor de referência, com variações para mais e para menos de resíduo e

comparando as propriedades tecnológicas e mecânicas dos dois tipos de moagens: M.C e M.A.E.

O planejamento experimental totalizou 6 condições de moagens, conforme Tabela 1. Para a moagem convencional foram 3 condições com % de resíduos diferentes, C1, C2 e C4. Para a moagem de alta energia foram mais 3 condições de moagens, C3, C5 e C6.

Importante ressaltar que as condições C3 e C5 (M.A.E) possuem o mesmo % de resíduo da C2 e C4 (M.C), respectivamente 3% e 0.5%, para comparação do efeito da ativação mecânica.

As condições C1 (10%) e C6 (0.0%) são as duas condições extremas do estudo, com relação ao % de resíduo retido na malha 45 μm .

Tabela 1 – Planejamento experimental das condições das moagens: % Resíduo.

Corrida Experimental	Moagem Convencional (Resíduo #45 μm)	Moagem Alta energia (Resíduo #45 μm)	Código
01	10 %	-	C1
02 (STD*)	3 %	-	C2
03	10 %	3 %	C3
04	0.5 %	-	C4
05	10 %	0.5 %	C5
06	3 %	0.0 %	C6

*STD – condição de referência industrial.

Fonte: o Autor.

- M.C: a condição C2 moeu apenas em moinho industrial de bolas atingindo um resíduo de 3% em #45 μm . Esse mesmo procedimento aplicou-se para as condições C1 e C4, nos seus respectivos resíduos.
- M.A.E: a condição C3 foi pré-moída industrialmente até atingir um resíduo de 10% retido em #45 μm . Em seguida, essa mesma amostra foi inserida em moinho de alta energia onde continuou o processo até obter um resíduo final de 3%. Esse mesmo procedimento aplicou-se para as condições C5 e C6, nos seus respectivos resíduos.

Essas combinações de moagens proporcionaram curvas de distribuições de partículas diferenciadas em relação aos argilominerais e

partículas de quartzo. Segundo De Noni et al. (2011), quanto maior o tamanho da partícula de quartzo, mais cedo será produzido o desprendimento da matriz e, portanto, a deterioração microestrutural. Esse desprendimento aliado a tensões térmicas de tração na superfície contribui para o aumento do tamanho do defeito natural.

4.4 PROCESSAMENTO DA MASSA CERÂMICA

4.4.1 Moagem convencional

A etapa de moagem convencional foi realizada em moinhos industriais de bolas de 26.000 litros, conforme Figura 27, com elementos moedores de alta alumina com distribuição e nível de bolas padrão da unidade fabril, assim como a rotação crítica de moagem para atingir o efeito cascata ideal.

Figura 27 - Moinho industrial de bolas padrão da Unidade

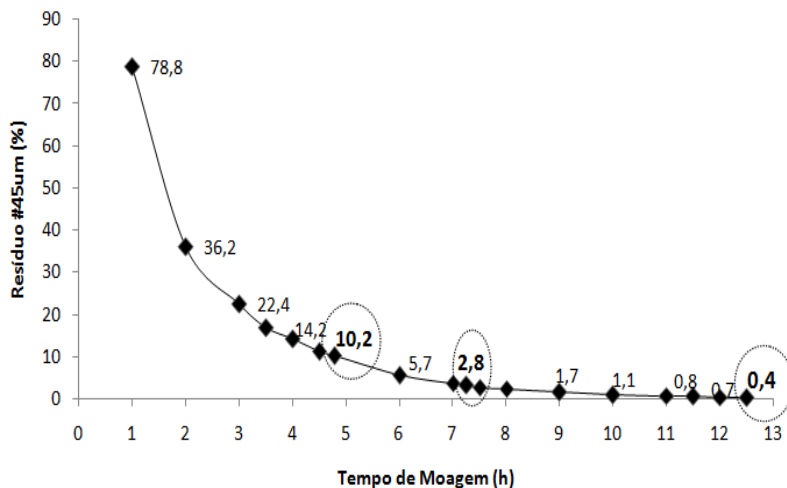


Fonte: o Autor.

Para se obter as três amostras necessárias para o planejamento experimental foi necessário um tempo de moagem de aproximadamente 13h. A Figura 28 ilustra a curva de moagem de hora em hora versus resíduo seco retido em malha # 45 μm . A amostra com ~10% de resíduo foi recolhida com ~5h de moagem, a situação padrão de ~3% foi

retirada com ~7,5h de moagem e a amostra com ~0,5% de resíduo com ~13h de moagem.

Figura 28 - Curva de moagem industrial



Fonte: o Autor.

Pela descendência da curva percebe-se o alto grau de moagem nas primeiras horas, isso se deve à relação ideal entre a ação centrífuga do moinho com a ação da gravidade ($a_c \sim 60\% a_g$). As bolas elevam-se até um ângulo de 45-60°, relativamente à horizontal, e rolam em cascata até a zona inferior do moinho promovendo um bom grau de moagem, conforme ilustrado na situação “b” da Figura 19.

Após a sexta hora de moagem, a taxa de moagem é baixa, mostrando a dureza elevada das matérias primas e o maior tempo e custo de energia que as empresas gastam na parte final da moagem.

4.4.2 Moagem de alta energia

A etapa de moagem de alta energia foi realizada para os experimentos C3, C5 e C6 via laboratorial em moinho atritor tipo LabStar LS1 da Netzsch, conforme Figura 29, com esferas de zircônia em diâmetro de 1,0 – 2,0 mm, calibrados em peso padrão da empresa fornecedora do equipamento, com rotação de 1800 rpm.

Figura 29 - Moinho atritor horizontal tipo Lab Star LS1



Fonte: o Autor.

Legenda:

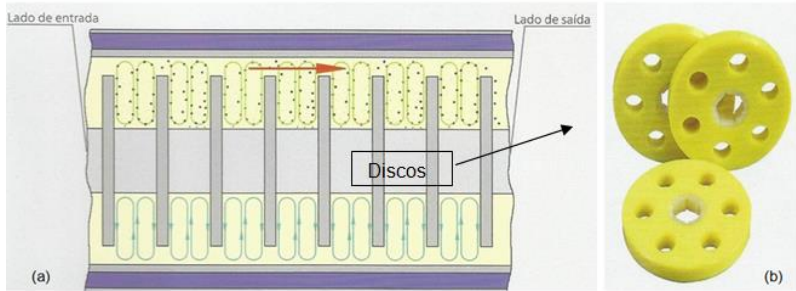
- 1: Terminal operacional – Controle de rotação, vazão, velocidade da bomba, consumo energético entre outros;
- 2: Câmara de moagem – Micro esferas e discos;
- 3: Bomba;
- 4: Tanque de armazenamento da barbotina com agitador;
- Linha amarela: Fluxo de entrada da barbotina na câmara;
- Linha vermelha: Fluxo de saída da barbotina da câmara.

Neste modelo de moinho atritor, o princípio e as características da moagem em alta energia consistem basicamente em:

- Moinho de agitador contínuo com um agitador horizontal de disco;
- Um eixo agitador equipado com discos de moagem é montado no interior da câmara de moagem;
- As esferas de moagem ficam uniformemente distribuídas na câmara de moagem e intensamente ativadas pelos discos de moagens;
- O produto flui axialmente a partir da entrada através da câmara de moagem e está sujeito a efeito de cisalhamento, pressão e impacto das esferas de moagem e, assim é finamente moído/dispersado;
- Um sistema de separação centrífuga altamente eficiente permite que o produto flua para fora com a perda de pressão mínima, enquanto os meios de moagens são retidos no moinho.

A Figura 30 demonstra o desenho, fluxo da moagem e os discos concêntricos utilizados.

Figura 30 - Vista transversal da câmara de moagem (a) e discos concêntricos (b)



Fonte: www.netzsch.com.br

A Tabela 02 apresenta os percentuais de resíduos resultantes das moagens de alta energia, os resíduos reais em escala industrial, assim como o tempo necessário para obtenção dos resíduos em alta energia. Na mesma tabela, tem-se um segundo valor de resíduo final em peneira #20 μm , visto que para alguns casos com a malha #45 μm os valores são muito próximos a zero, para comparar com resultados de literaturas, em função do tamanho de partícula.

Tabela 2 – Resultados dos resíduos reais e tempo de moagem da M.A.E

Condições	Moagem Convencional (% #45 μm)	Tempo de moagem M.A.E (min)	Moagem Alta energia (% #45 μm)	Resíduo final (% #20 μm)
C1	10,2	-	-	32,9
C2	2,8	-	-	17,0
C3	10,2	8,7	2,9	17,3
C4	0,4	-	-	4,9
C5	10,2	50,0	0,5	3,6
C6	2,8	60,0	0,0	1,8

Fonte: o Autor

Observou-se que, com a moagem de alta energia consegue-se reduzir drasticamente o tempo de moagem para obtenção dos diferentes percentuais de resíduos. No caso da C3 em apenas 8,7 min reduziu-se de

10,2 para 2,9% o resíduo. Esse mesmo estágio de redução em moagem convencional leva-se ~3h de moagem (Figura 28).

Esse ganho de tempo de moagem gera uma redução de consumo energético, caracterizando uma vantagem da moagem de alta energia. Porém, o gasto com elementos moedores deve-se levar em consideração, pois o custo de bolas de alta alumina é menor comparado às esferas de zircônia. Cabendo um estudo de custo/benefício e de capacidade produtiva de moagem.

4.4.3 Atomização

As suspensões foram secas por atomização em um equipamento Lab Maq modelo LM MSD 1.0, com umidade residual média de 0,5%. Posteriormente foram umidificadas até teor de umidade de 6,5% (base úmida). Os pós resultante foram peneirados em malha 100 mesh (150 μm) e mantidos em repouso por 72 h.

Condições de atomização: a) vazão de ar: 35 L/min; b) temperatura da câmara: 180 °C; c) frequência da turbina: 3,8 Hz; d) frequência da bomba da barbotina: 1,03 Hz.

4.4.4 Conformação

Os corpos de prova com dimensões de 8 cm x 2 cm x 0,6 cm foram conformados por prensagem uniaxial com pressão de 45 MPa em uma prensa laboratorial marca Gabbrielli e massa de 20 g por corpo de prova.

As amostras foram secas em estufa a temperatura de 110 °C e em seguida, foram determinadas os ensaios à seco: densidade aparente, resistência mecânica à flexão, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade.

4.4.5 Curva de greseificação, queima e resfriamento

As queimas das amostras foram efetuadas em forno elétrico tipo mufla, Fortelab com capacidade de 15L, temperatura máxima entre 1150 e 1230 °C, tempo de permanência na temperatura máxima de 6 min, taxa de aquecimento de 50°C/min até 600°C e 25°C/min até a temperatura máxima.

A primeira etapa deste módulo foi realizar um diagrama de greseificação para cada condição de moagem com o objetivo de definir a

temperatura ideal de queima na máxima densificação dos corpos de prova.

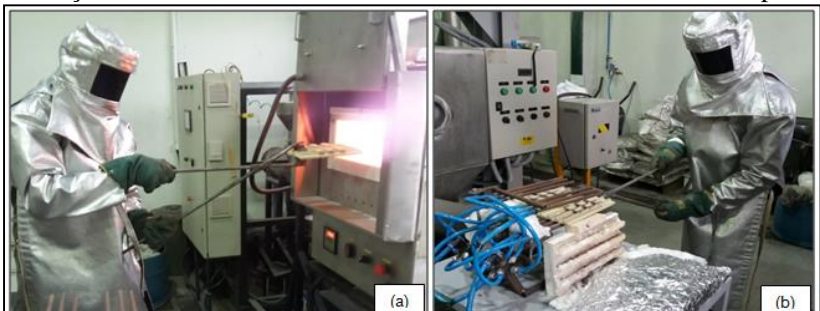
Esse diagrama foi composto pelas seguintes temperaturas: 1150°C, 1160°C, 1170°C, 1180°C, 1190°C, 1200°C, 1210°C, 1220°C e 1230°C. Para cada temperatura foi queimado 1 (um) corpo de prova e determinado a densidade aparente queimado (g/cm^3) e absorção de água (%) de cada condição de moagem. Os ensaios foram realizados conforme NBR ISO 13818, ABNT, (1997).

A segunda etapa deste módulo foi realizar a queima individual de cada condição de moagem na temperatura de máxima densificação, definida pelo diagrama de gresificação, seguidos pela etapa de resfriamentos. A etapa de resfriamento foi realizada de duas formas:

1. Resfriamento lento realizado dentro do forno (identificado como RL), onde os corpos de prova após atingirem a temperatura máxima e permanência de 6 min foram resfriados com uma taxa de 25°C/min até 500°C e na sequência 50°C/min até 100°C, condição de resfriamento programada no forno;
2. Resfriamento rápido, tipo *quenching*, fora do forno com ar forçado, até a temperatura de 600°C, seguido de resfriamento lento sobre manta de lã de vidro até 100°C (identificado como RR). Esse procedimento foi realizado para evitar significativos gradientes térmicos durante a transformação alotrópica do quartzo (573°C).

A têmpera do resfriamento rápido foi realizada retirando os corpos de prova após ciclo de queima do interior do forno com auxílio de uma haste e conduzidos até o aparato de resfriamento (Figura 31).

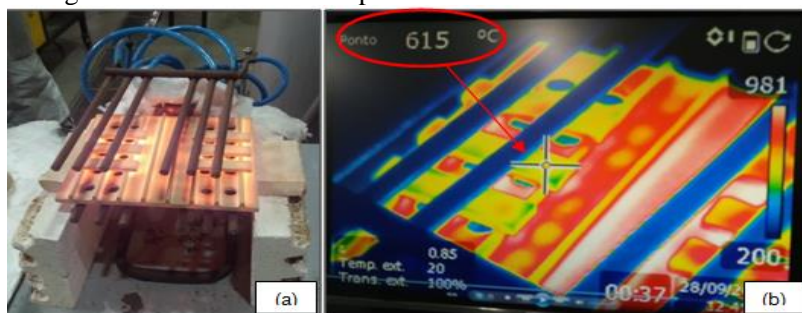
Figura 31 - (a) retirada dos corpos de prova do forno (b) condução imediata ao resfriamento rápido.



Fonte: o Autor.

Os corpos de prova foram submetidos a resfriamento sob flautas superiores e flautas inferiores que injetaram ar direto na placa refratária vazada (Figura 32a). A injeção de ar comprimido foi desde a temperatura de queima até a temperatura de $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 32b). A pressão da rede do ar comprimido foi fixada em 3,5 bares tendo dois pontos de entrada de ar nos difusores do aparato. A velocidade de resfriamento foi monitorada com auxílio de uma câmara termográfica marca Flyr.

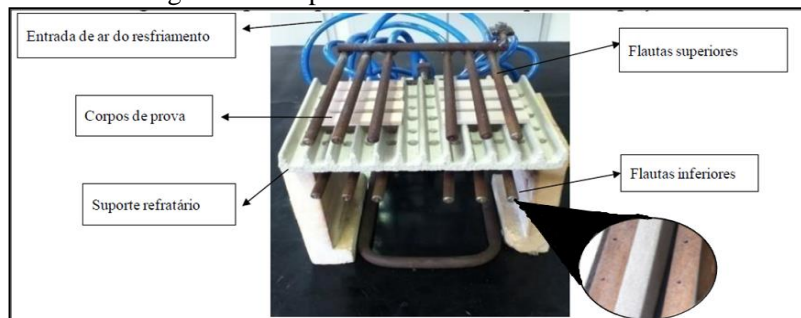
Figura 32 - (a) resfriamento in loco incandescente (b) imagem termográfica do controle de temperatura.



Fonte: o Autor.

A Figura 33 mostra o aparato utilizado na operação de resfriamento rápido onde possui 6 flautas superiores e 6 flautas inferiores com furos de $\sim 1\text{ mm}$ para passagem do ar com sentido à peça. A placa refratária foi vazada com broca diâmetro 14 mm no local onde os corpos de prova foram colocados.

Figura 33 - Formação do aparato de resfriamento, com destaque na imagem para as flautas furadas.



Fonte: o Autor (adaptado de Magagnin, 2014).

Na sequência do resfriamento rápido, os corpos de prova foram levados até uma manta de lã de vidro para continuar seu resfriamento mais lentamente até aproximadamente 100°C, conforme Figura 34. Essa temperatura foi controlada por um termômetro digital com mira a laser da marca Minipa, modelo MT-360.

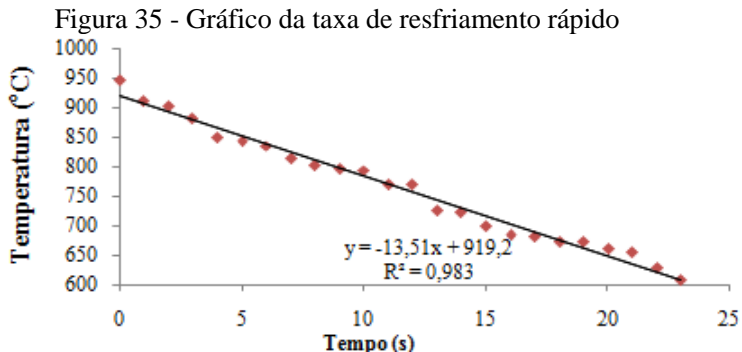
Figura 34 - Controle de temperatura dos corpos de prova no resfriamento com a manta de lã de vidro.



Fonte: o Autor

O objetivo do resfriamento rápido foi buscar reproduzir uma condição industrial: (a) gerando tensões residuais de têmpera; (b) gerando tensões térmicas que pudessem causar degradação microestrutural nas peças.

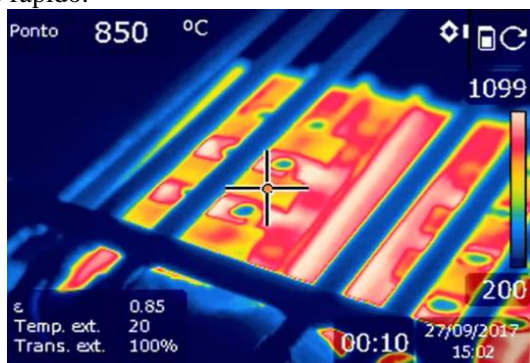
A Figura 35 apresenta o gráfico com a curva de resfriamento de ~950°C até ~600 °C em que os corpos de prova foram submetidos. A taxa de resfriamento ficou em 13 °C/s. Em condições industriais, a taxa de resfriamento nesta etapa corresponde a valores ~2,0 °C/s.



Fonte: o Autor.

Essa taxa e curva de resfriamento, só foram possíveis de se obter com o auxílio das medições da câmara termográfica. A Figura 36 mostra o corpo de prova no início do seu processo de têmpera. Onde o valor indicado na parte superior à esquerda da imagem é a temperatura da superfície da peça onde a cruzeta da câmera está focada, neste caso 850°C.

Figura 36 - Imagem termográfica dos corpos submetidos ao resfriamento rápido.



Fonte: o Autor.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as técnicas de caracterização no desenvolvimento do trabalho. A figura 37 ilustra o fluxograma do processo adotado.

Figura 37 – Fluxograma das técnicas de caracterização.



Fonte: o Autor.

4.5.1 Resíduo de moagem (peneiramento)

O resíduo de moagem é o principal ensaio empregado industrialmente para liberação de moagens juntamente da viscosidade e densidade da barbotina. É a porção do material que, sendo mais dura, permanece superior a uma determinada malha (#45 μm), após certo tempo de moagem.

O ensaio consiste em despejar o volume de 100 ml de barbotina, normalmente a mesma amostragem utilizada no picnômetro para calcular a densidade, sobre a malha da peneira. Através da vibração manual desta peneira e com a força de um jato de água no sentido perpendicular é realizado o peneiramento até a cor da água se tornar incolor, indicando que apenas as partículas superiores a malha estão

retidas. Para finalizar o ensaio, esta fração retida é encaminhada a estufa (110°C), até atingir peso seco. O resultado do peso seco, é o próprio % de resíduo da moagem.

4.5.2 Composição química das matérias primas

Para a determinação da composição química das matérias-primas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Equipamento Espectrômetro de Raios X marca Oxford Instruments, modelo X-Supreme 8000 por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

4.5.3 Identificação e quantificação de fases

A composição mineralógica da massa cerâmica de partida foi realizada por análise racional a partir das informações de composição química das matérias primas *In natura*, natureza mineralógica das mesmas e percentuais utilizadas na mistura.

Já para identificar e quantificar as fases cristalinas das amostras queimadas de cada condição de moagem foi utilizado à técnica de difração de raios X na forma de pó passante em malha 63 μm . O procedimento aplicado foi o método da razão de intensidade de referência (RIR). Fluorita foi adicionada em teor de 10% em massa como padrão interno para quantificação do teor de fase vítrea (DE NONI Jr et al., 2010). Os valores de intensidade relativa em relação ao corundum, I/I_c foram de 3,41 para o quartzo, 0,75 para a mulita, e 3,6 para a Fluorita. Os difratogramas de raios X das 6 amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($=1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 25 kV e corrente de 25 mA, filtro de níquel e leitura entre 3° e 65° (2θ), velocidade 0,02 $^\circ/\text{s}$.

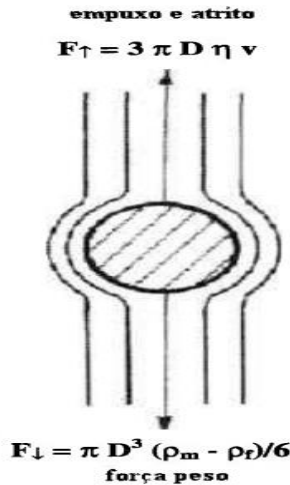
4.5.4 Distribuição do tamanho de partícula

Para a determinação do tamanho de partículas de cada condição de moagem, utilizou-se a técnica por sedimentometria de raios X em analisador de tamanho de partículas no equipamento Sedigraph 5000d.

O método da sedimentação gravitacional é uma técnica de medida baseada na lei de Stokes da fluidodinâmica, onde as partículas do pó, dispersas num fluido (líquido ou gasoso), sofrem decantação pela ação da gravidade. A lei de Stokes estabelece que, em baixas velocidades, a força de atrito F num corpo esférico, se movendo com

velocidade v constante através de um fluido, é proporcional ao produto da velocidade v , da viscosidade η do fluido e do diâmetro D da esfera. A velocidade com que a partícula se move é resultante do equilíbrio entre as forças de atrito e de empuxo, que agem no sentido oposto ao movimento, e a força peso, conforme ilustrado na Figura 38. (REED, 1988).

Figura 38 - Equilíbrio de forças durante a sedimentação de uma partícula em um fluido Newtoniano com fluxo laminar



Fonte: Reed (1988).

Se a altura H e o tempo t de decantação são conhecidos, o diâmetro D da partícula pode ser expresso conforme a equação 10:

$$D = \sqrt{\frac{18 \cdot H \cdot \eta}{[g \cdot t \cdot (\rho_m - \rho_f)]}} \quad (10)$$

Onde: g é a aceleração da gravidade, ρ_m é a densidade da partícula e ρ_f é a densidade do fluido.

A técnica inicia-se com a suspensão (dispersão) de um pó num líquido. A suspensão é colocada numa célula de vidro para decantar. Um feixe colimado de luz ou de raios X é direcionado sobre a célula numa altura conhecida. No início do ensaio, as partículas de todos os tamanhos estão homoganeamente distribuídas em todo o volume da

célula. À medida que a sedimentação ocorre, as partículas maiores decantam mais rapidamente que as menores. A intensidade do feixe transmitido (que atravessa a célula) é alterada (aumentada) e proporcional à superfície projetada (luz) ou à massa das partículas (raios X) de pó ainda em suspensão (GERMAN, 1994).

Essa técnica proporciona uma maior confiabilidade nas medidas já que os argilominerais apresentam formatos lamelares.

4.5.5 Determinação da Área Superficial

Para a determinação da área superficial específica das partículas de cada condição de moagem, foi utilizado o método BET pelo equipamento Micromeritics, ASAP 2020.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás (neste caso N_2) necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m), requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido.

A área específica BET (m^2/g) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m .

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura e óptica

O MEV é utilizado para o estudo de superfícies, estruturas, morfologia e formas dos materiais. Para a análise da microestrutura dos corpos de prova e do formato das partículas do resíduo de cada moagem, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV Zeiss EVO MA10).

Para as partículas, foram analisados os resíduos retidos em malha #45 μm de cada combinação de moagem a fim de comparar o efeito da M.A.E com a M.C no formato da partícula do quartzo entre outras.

As amostras queimadas, após embutidas, foram lixadas via úmida em polítrix lixadeira metalográfica, modelo PL02 E, passando por lixas da grana 100 até 1200 e finalizadas com polimento em pano com pasta

de alumina 1 μm . Na sequência foram atacadas com ácido fluorídrico com concentração de 2% por 25 s. Após ataque, as amostras passaram por uma limpeza ultrassônica e metalizadas com ouro para revelar melhor a superfície analisada.

Foi utilizado um microscópio óptico, marca Olympus e modelo BX41M-LED, para análise das porosidades e para garantir o correto procedimento de polimento das amostras, evitando riscos de lixas anteriores.

4.5.7 Densidade aparente a seco, queimado e absorção de água

Para o ensaio de densidade aparente a seco foram utilizados 3 corpos de prova de cada condição de moagem. Foi utilizado o método por empuxo de mercúrio para medida da densificação do corpo.

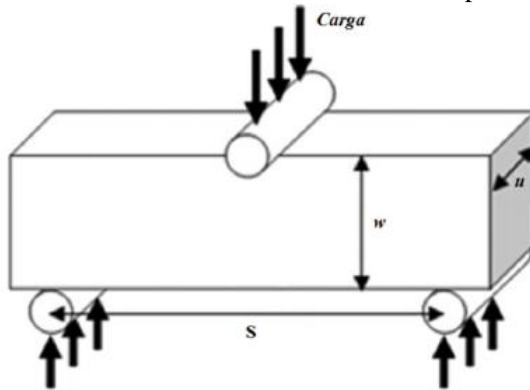
O resultado da densidade aparente a queimado e absorção e água foram utilizados no diagrama de greseificação para determinar a temperatura de queima de cada condição de moagem, conforme descrito no capítulo 4.4.5. Neste caso foi utilizado um corpo de prova para cada temperatura do diagrama.

O ensaio de absorção de água foi utilizado o método de imersão dos corpos de prova em 2 horas de fervura da água, calculando a diferença entre peso seco e peso úmido (%).

4.5.8 Medida da resistência mecânica e tenacidade

Para medir a resistência mecânica dos materiais em estudo foi utilizado o método de flexão em três pontos, utilizando uma máquina de ensaios mecânico universal EMIC DL 10000, célula de carga Trd23, extensômetro Trd6, com velocidade de 1mm/min. Esta técnica consiste em submeter a superfície do corpo de prova a um estado de tração provocando consequentemente seu rompimento. A Figura 39 demonstra o teste de flexão em três pontos.

Figura 39 - Teste de resistência à flexão em três pontos.



Fonte: Dal Bó (2012, p.12).

Para o cálculo da resistência mecânica à flexão utiliza-se a equação 11.

$$\sigma_f = \frac{3.F_m \cdot S}{2.u.w^2} \quad (11)$$

Onde:

σ_f : resistência mecânica à flexão (MPa);

F_m : força máxima (N);

S : distância entre os pinos inferiores (mm);

u : largura do corpo de prova (mm);

w : espessura do corpo de prova (mm).

O fator crítico de intensidade de tensões, em modo I (K_{Ic}), também chamado de tenacidade à fratura, foi medido com a técnica SENB (*Single Edge Notched Beam*). Essa técnica consiste em provocar um defeito artificial no material, de tamanho conhecido, para posteriormente medir sua resistência mecânica.

A equação de Griffith em função do K_{Ic} , equação 12, relaciona a tenacidade do material com sua resistência mecânica. A Figura 40 mostra o ensaio de flexão em três pontos com o respectivo defeito (a) provocado artificialmente no corpo de prova, entalhe é de 40% da espessura da peça. Neste caso, como a espessura do corpo de prova é de 6 mm, o entalhe é de 2,4 mm de profundidade.

$$K_{Ic} = \sigma_f \cdot Y \cdot a_0^{1/2} \quad (12)$$

Onde:

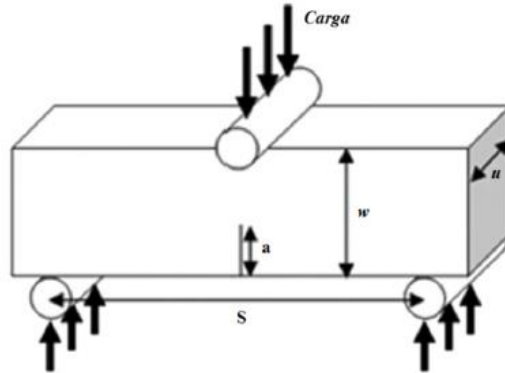
K_{Ic} : tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);

σ_f : resistência mecânica à flexão (MPa);

Y : fator de calibração da mecânica da fratura;

a_0 : tamanho do defeito natural de Griffith (μm).

Figura 40 - SENB (*Single Edge Notched Beam*), corpo de prova com as cargas aplicadas e o defeito (a) provocado artificialmente.



Fonte: Dal Bó (2012, p. 13).

Para os ensaios de resistência mecânica à flexão a seco e tenacidade a fratura a seco foram utilizados 5 corpos de prova por condição de moagem.

Já para os ensaios de resistência mecânica à flexão queimada, foram utilizados 10 corpos de prova tanto para o resfriamento lento quanto para o resfriamento rápido. E para a tenacidade a fratura foram utilizados 5 corpos de prova da condição de resfriamento lento.

4.5.9 Medida do módulo de elasticidade

Para medir o comportamento do módulo de elasticidade foi utilizada a técnica de excitação por impulso (Roebben et al., 1997). Essa técnica consiste em submeter o material a uma excitação mecânica. Imediatamente, quando o material tem um comportamento elástico, esse responderá à excitação produzindo uma vibração mecânica transitória. A frequência dessa vibração depende da massa, geometria e do módulo de elasticidade do material.

O aparelho capta a frequência de vibração natural do material, e juntamente com a massa e a geometria do corpo de prova pode-se medir

o módulo de elasticidade do material. Equipamento utilizado foi o Sonelastic da ATCP engenharia Física, onde o próprio programa gera os resultados automaticamente.

Para este tipo de ensaio foram utilizados 3 corpos de prova tanto para as condições a seco quanto após queimado.

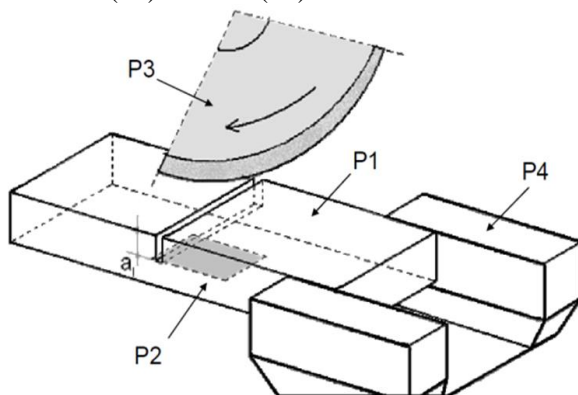
4.5.10 Medidas da tensão residual

As tensões térmicas no interior dos corpos de prova após a queima foram determinadas usando o método “relaxação de deformações por corte incremental” (*Strain Relaxation Slotting Method: SRSM*) (DELAVI, 2016; DAL BÓ, 2012; DE NONI Jr et al., 2008b; LU, 1996; SCHAJER, 2010).

Esta técnica destrutiva consiste na adesão de um extensômetro no corpo de prova com posterior corte incremental de tamanho conhecido (a_i), medindo a deformação do extensômetro posicionado ao lado oposto ao entalhe (ϵ_{gi}).

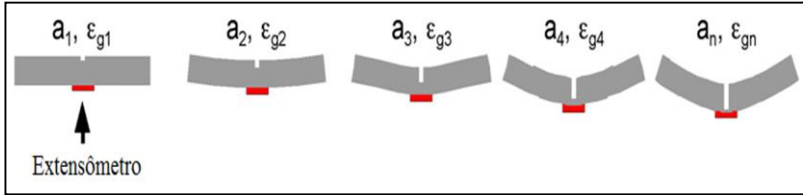
Na Figura 41 e 42 são ilustrados, respectivamente, o método de corte incremental e a deformação do corpo-de-prova devido à relaxação de tensões.

Figura 41 - Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental: Corpo de prova (P1), extensômetro (P2), disco de corte (P3) e morsa (P4).



Fonte: De Noni Jr (2007, p. 31).

Figura 42 - Fundamentos do método de relaxação de deformações por corte incremental



Fonte: De Noni Jr. et al (2008b).

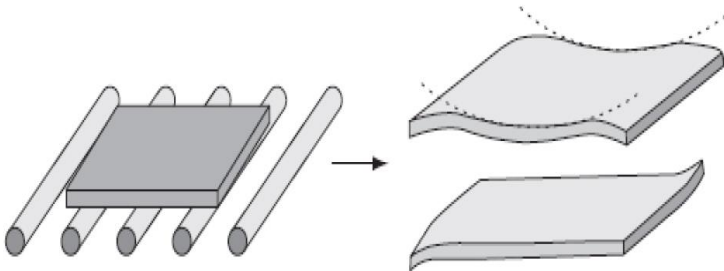
Para essa técnica, foi utilizado 1 corpo de prova de cada condição de moagem da queima por resfriamento rápido.

A tensão residual na superfície do material é dada por $\sigma_s = -E\lambda_2$. Logo, o perfil completo das tensões residuais na seção transversal do material pode ser descrito unicamente como função da tensão na superfície (σ_s) da equação 06. λ_2 é a deformação máxima do corpo-de-prova quando o corte incremental atinge o valor da espessura do corpo-de-prova.

4.5.11 Deformação piropiástica (flecha)

A deformação piropiástica pode ser definida como uma perda da forma indesejada do produto que ocorre durante o processo de queima. Ela origina-se devido ao fluxo viscoso da fase líquida formada durante a queima, conforme ilustra Figura 43, e ocorre com maior frequência em massas altamente vitrificadas como as massas de porcelanato (MELCHIADES, 2001).

Figura 43 - Modelo de deformação piropiástica clássica em fornos industriais a rolo



Fonte: Milak et al., (2007).

Para se determinar o índice de piroplasticidade (IP), utiliza-se o procedimento que consiste na medida da flecha de curvatura de um corpo de prova queimado sobre dois suportes refratários, conforme Figura 44 e seguido a equação 13:

$$IP = \frac{4h^2S}{3L^4} \quad (13)$$

Onde: IP é o índice de piroplasticidade (cm^{-1}), h é a espessura do corpo (cm), S é a flecha de curvatura (cm), e L é a distância entre os apoios refratários (cm).

Figura 44 - Corpo de prova deformado após queima



Fonte: o Autor.

4.5.12 Colorimetria

Para a obtenção dos parâmetros colorimétricos foi utilizado um espectrofotômetro, marca BYK, modelo Spectro Guide, no modo CIELAB.

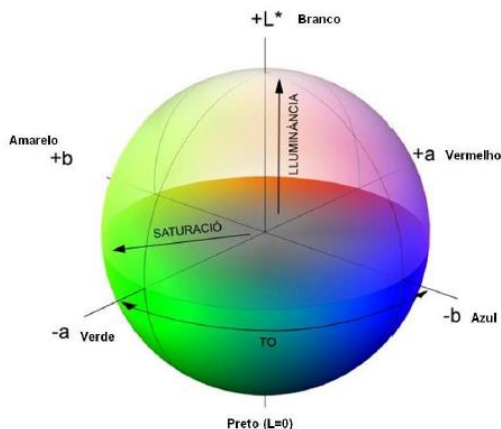
O objetivo deste ensaio é verificar no produto final possíveis alterações cromáticas em função do grau de moagem e diferentes tamanhos de partículas nas devidas temperaturas de queima.

A Figura 45 apresenta as coordenadas pelo sistema L^* , a^* , b^* da CIELAB. Utilizam três coordenadas colorimétricas para definir uma cor:

- L^* : indica luminosidade (0 = preto e 100 = branco);

- a^* : indica a participação de vermelho e verde (+ vermelho / - verde);
- b^* : indica a participação de amarelo e azul (+ amarelo / - azul).

Figura 45 - Diagrama tridimensional de cores do sistema CieLab



Fonte: Ribeiro (2008).

4.5.13 Manchamento

Este ensaio tem o objetivo de avaliar a intensidade de poros “abertos” das peças polidas que anteriormente eram “fechados” no interior do material queimado. O polimento é realizado em peças sinterizadas com a finalidade de reduzir a rugosidade superficial e aumentar o brilho, conferindo características estéticas bastante valorizadas pelo consumidor.

Durante o polimento é inevitável aumentar o volume de poros que permanecerão na superfície do produto acabado. Estes poros aparecem distribuídos ao longo de toda a superfície da peça, ficando exposta a impregnação de sujeira causando manchas no produto.

Os corpos de prova das superfícies que sofreram desgaste progressivo foram submetidos ao ensaio de resistência ao manchamento, de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 13818 – Anexo G. Os agentes manchantes utilizados foram: Azul de metileno, Caneta preta esferográfica e Vaselina com corante preto.

Os agentes manchantes foram aplicados de maneira a ocuparem uma área circular plana, permanecendo em contato com a superfície do

revestimento durante 24 horas. Em seguida, os corpos de prova passaram sucessivamente pelos seguintes processos de limpeza: (a) Lavagem da superfície com água morna. (b) Limpeza manual com detergente neutro. (c) Limpeza manual com pasta abrasiva alcalina. As análises foram realizadas de maneira visual.

4.5.14 Medida da porosidade

A medida da porosidade pode ser quantificada pela fórmula da equação 14:

$$\%P = \left[1 - \left(\frac{\text{densidade aparente}}{\text{densidade real do sólido}} \right) \right] * 100 \quad (14)$$

Onde:

Densidade aparente é o valor da máxima densificação atingido na curva de gresificação dos corpos de prova de cada condição de moagem.

Densidade real do sólido foi utilizado como valor base 2,57 g/cm³ extraído do estudo, De Noni Jr (2007), na mesma área afim de porcelanato técnico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATERIAIS

As Tabelas 3 e 4, apresentam respectivamente, as composições químicas das matérias-primas de partida e a composição mineralógica da massa misturada utilizada.

Tabela 3 – Composição química das matérias-primas *In natura* de partida (% mássico).

Óxidos	Feldspato*	Argila*	Caulim*
Teor na Mistura (% mássico)	50%	25%	25%
SiO ₂	76,34	59,41	66,36
Al ₂ O ₃	14,25	25,28	22,53
Na ₂ O	4,52	0,87	0,21
K ₂ O	1,85	1,62	2,70
MgO	0,44	0,89	0,14
Fe ₂ O ₃	0,23	1,19	0,82
Li ₂ O	0,73	-	-
Outros	0,86	1,30	0,38
Perda ao Fogo	0,78	9,44	6,86

* Misturas de matérias-primas de mesma natureza mineralógica.

Fonte: o Autor.

Tabela 4 – Composição mineralógica racional da massa misturada de partida (% mássico).

Fases	Teor (%)	Fases	Teor (%)
Feldspatos	34	Albita	21
		Ortoclásio	7
		Espudomênio	6
Argilominerais	32	Caulinita	20
		Ilita/Muscovita	12
Quartzo	31	Quartzo	31
Acessórios	3	Acessórios	3

Fonte: o Autor.

Em particular, a composição química do feldspato apresenta alto teor de óxidos alcalinos, Na_2O , K_2O e Li_2O , onde somado ao seu alto percentual na fórmula de 50%, contribuem para a formação de uma quantidade de 34% de fase fundente (albita+ortoclásio+espudomênio). Isso proporciona fusão em temperaturas mais baixas, reagindo com outros constituintes para formar fase líquida durante a sinterização, a qual permeia na microestrutura densificando o corpo (MAGAGNIN, 2014).

A composição mineralógica demonstra que, apesar de não possuir quartzo como fonte de matéria prima, se tem 31% de quartzo de partida, caracterizando a principal fase cristalina a permanecer no produto final, conforme visto na Figura 2 (DONDI, 2009). Isso devido ao elevado teor de SiO_2 presentes nos feldspatos, argilas e caulins, muito característicos em matérias primas brasileiras, conforme composição química da Tabela 3.

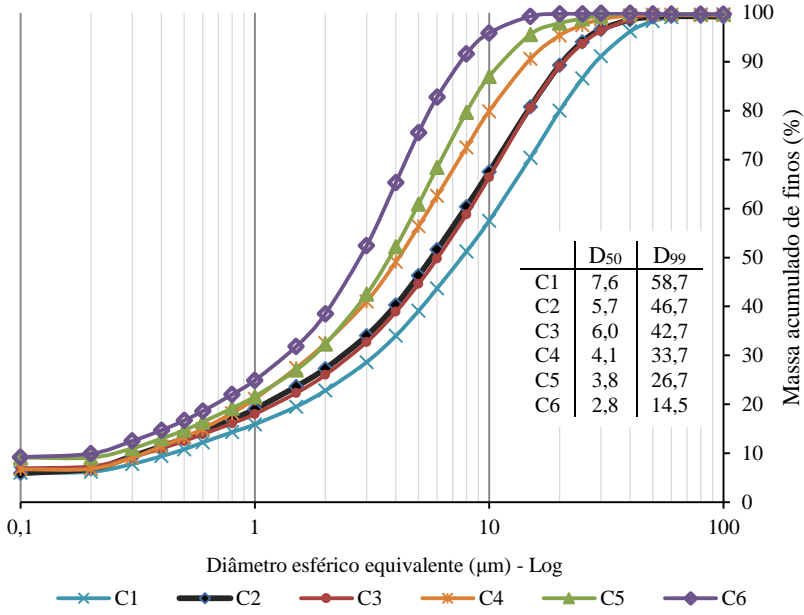
Os argilominerais contribuem com as fases Cauliníticas e ilíticas, fonte para a formação de mulita, após a queima, que reforçam a microestrutura evitando a degradação e desprendimento da partícula de quartzo. Outra vantagem dos argilominerais é a delaminação de partículas lamelares que contribuem com o empacotamento a seco no momento da prensagem e aumento da resistência mecânica do produto elaborado.

5.2 MOAGENS

5.2.1 Curvas de distribuição granulométricas

A Figura 46 apresenta as curvas de distribuição acumulativa de partículas das moagens em estudo e a Tabela 5 os valores de referência em faixas de tamanho.

Figura 46 - Curvas de distribuição acumulativas granulométricas das partículas



Fonte: o Autor

A curva de distribuição granulométrica da condição C2 (condição de moagem padrão industrial) e da condição C3 M.A.E, com o mesmo resíduo final de ~3%, se mostraram idênticas. Tanto que o D₅₀ das duas condições são próximas de 6 µm e o D₉₉ próximas a 45 µm, conforme os dados da Tabela 5.

Tabela 5 - Resumo dos valores referentes às curvas granulométricas

Corrida	D ₉₉ (µm)	D ₉₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₂₀ (µm)
C1_10MC	58,7	28,6	7,6	1,6
C2_3MC	46,7	20,6	5,7	1,1
C3_3AE	42,7	20,8	6,0	1,2
C4_0.5MC	33,7	14,6	4,1	0,9
C5_0.5AE	26,7	11,2	3,8	0,9
C6_0.0AE	14,5	7,5	2,8	0,7

Fonte: o Autor.

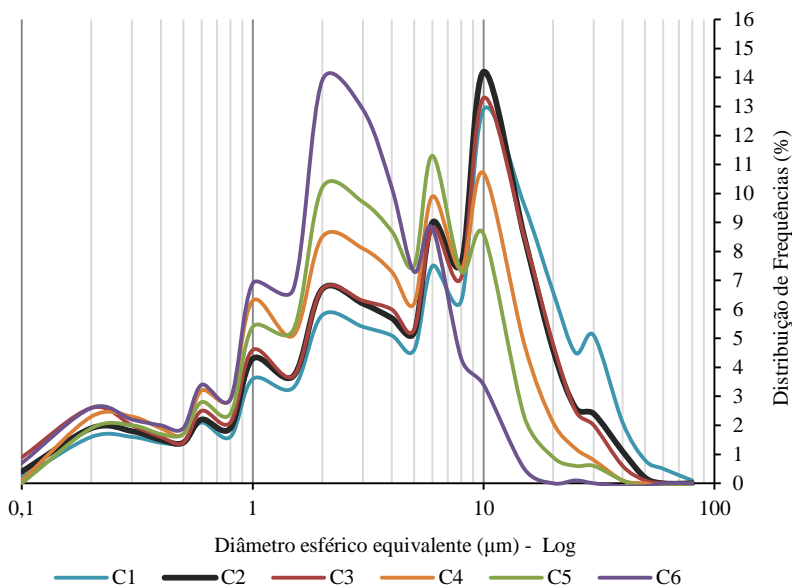
Ainda assim, observa-se que a moagem de alta energia proporciona maior teor de partículas abaixo de $44\text{ }\mu\text{m}$, mesmo com o perfil da curva praticamente sobrepostos. Esta é uma das características buscadas com a M.A.E, atuar na cauda final da curva.

Efeito semelhante se observa na comparação entre C4 (MC) e C5 (M.A.E). As curvas de distribuição também são semelhantes e com um D_{50} de $4,1$ e $3,8\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente, porém com uma leve inclinação da C5 para a parte mais fina, de acordo com a Figura 46. Na Tabela 5, o D_{99} da C5 é abaixo de $26,7\text{ }\mu\text{m}$. Já para a C4 o mesmo parâmetro é abaixo de $33,7\text{ }\mu\text{m}$. Isso mostra que a M.A.E tem a tendência de cominuir com maior intensidade as partículas.

As duas condições extremas do trabalho, para extrapolar os efeitos do tamanho de partícula, ficaram bem evidentes no gráfico da Figura 46. A C6 sendo a curva mais fina, com o D_{50} de $2,8\text{ }\mu\text{m}$ apresentando um D_{99} de $14,5\text{ }\mu\text{m}$ e a C1 sendo a curva mais grosseira com o D_{50} de $7,6\text{ }\mu\text{m}$ apresentando um D_{99} de $58,7\text{ }\mu\text{m}$.

A Figura 47 apresenta as curvas distributivas de frequência para as seis condições de moagens do estudo.

Figura 47 - Curvas de distribuição de frequência granulométricas das partículas.



Fonte: o Autor

Avaliando as curvas, existem dois picos característicos no gráfico. O primeiro pico evidenciado pelas partículas finas dos argilominerais, na faixa de 2 μm , e o segundo pico evidenciado pelas partículas rochosas, na faixa de 10 μm .

A M.A.E possui a tendência de diminuir a frequência de partículas grosserias e aumentar a frequência de partículas finas quando comparada a M.C. Essa tendência pode ser observado nas curvas C3xC2 e C5xC4.

As curvas C4 e C5 que possuem resíduo de moagem de 0.5%, apresentam um formato trimodal, com um terceiro pico aparecendo na faixa de 6 μm . Segundo teoria apresentado na Figura 11, na correta relação de empacotamento para preenchimento de espaço vazio, pode ser uma situação favorável. Já na curva C6, moagem extremamente fina, apresenta um perfil monomodal apenas com um pico evidenciado em 2 μm .

A equação 7, proposta por Ito (1981), prevê o tamanho de partícula crítico que produziria desprendimento da matriz. Ao estimar os tamanhos críticos, correspondente aos parâmetros de rede 'a' e 'c' se obtém $d_c(a) = 6 \mu\text{m}$ e $d_c(c) = 44 \mu\text{m}$, respectivamente.

A Tabela 6 demonstra que as condições C1, C2 e C3 apresentam valores acima do tamanho crítico de 44 μm e apresentam uma quantidade superior a metade de partículas acima de 6 μm . Já as condições C4, C5 e C6 apresentam a maior quantidade de suas partículas inferiores a 6 μm e praticamente 100% abaixo de 44 μm , com destaque para a C6.

Tabela 6 - Faixa de tamanho das partículas nos tamanhos críticos de rede 'a' e 'c'.

	<6 μm (%)	>6 μm (%)	>44 μm (%)
C1_10MC	44	56	3,0
C2_3MC	52	48	1,2
C3_3AE	50	50	1,0
C4_0.5MC	63	37	0,5
C5_0.5AE	68	32	0,0
C6_0.0AE	83	17	0,0

Fonte: o Autor.

Como já foi mencionando, de acordo com De Noni Jr (2007), o quartzo presente nos corpos de prova de porcelanato aporta um coeficiente de expansão térmica linear ($\Delta l/l_0$) correspondente ao coeficiente do parâmetro de rede 'c' $\sim 9 \times 10^{-3}$ á 573°C . Para as partículas de tamanho pequeno, caso da C6, que contém aproximadamente 83% de partículas abaixo de $6 \mu\text{m}$, possuem uma tendência de apresentar um coeficiente de expansão térmica ligeiramente superior ao coeficiente do parâmetro de rede 'c' ($\sim 11 \times 10^{-3}$ á 573°C). Esse comportamento pode-se explicar por estas partículas pequenas apresentarem uma interface com uma matriz vítrea mais rica em sílica, resultado do processo de dissolução.

Já à medida que aumenta o tamanho de partícula do quartzo, a tendência é apresentar mais fissuras periféricas, mais fissuras transgranulares e em casos mais extremos, como em C1 (3% acima de $44 \mu\text{m}$), partículas desprendidas ou arrancadas da matriz vítrea, apresentando um coeficiente de expansão térmica menor do que o parâmetro 'c' ($\sim 7 \times 10^{-3}$ á 573°C). (DE NONI Jr, 2007).

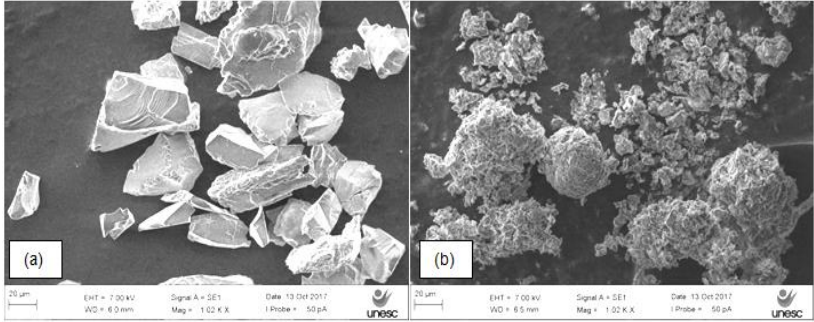
5.2.2 Formato das Partículas

As imagens das Figuras 48 a 50 correspondem aos materiais retidos na malha $45 \mu\text{m}$. As partículas correspondem às fases do quartzo e feldspatos. O contraste das imagens da Figura 48 mostra o efeito da moagem de alta energia sobre o arredondamento das partículas. Este efeito, embora menos evidenciado, também pode ser observado nas imagens das Figuras 49 e 50.

Nas imagens das moagens de alta energia (b, d, f), os formatos das partículas são menos agulhados, menos irregulares e com tendência de maior esfericidade do que as imagens das moagens convencionais (a, c, e).

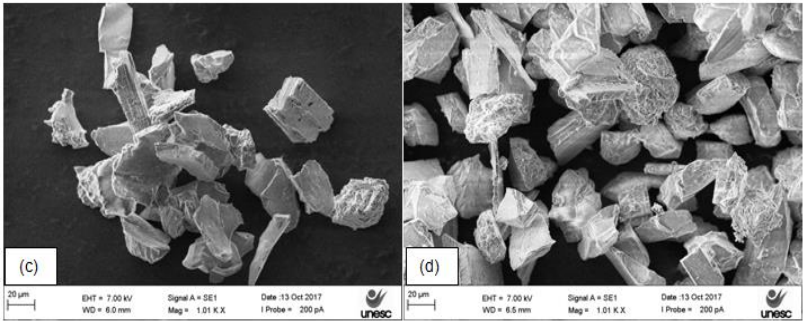
Esse fator interfere no empacotamento das partículas (propriedade que pode ser medida pela densidade aparente a seco) e também na reatividade das formulações devido maior área de contato entre as partículas (propriedade que pode ser medida pela curva de greseificação).

Figura 48 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (a) C1 M.C vs (b) C6 M.A.E.



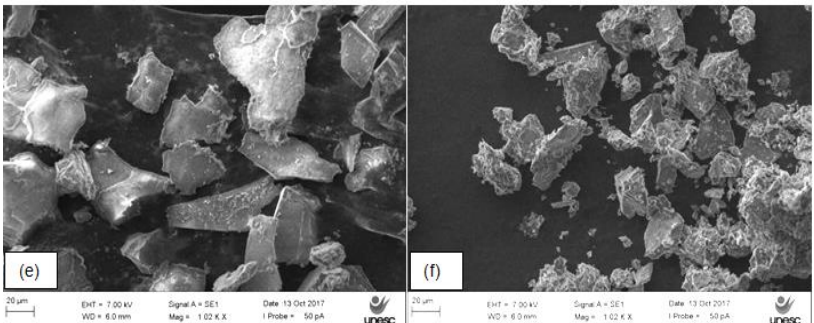
Fonte: o Autor.

Figura 49 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (c) C2 M.C vs (d) C3 M.A.E.



Fonte: o Autor.

Figura 50 - Imagens mostrando o formato das partículas retidas em # 45µm. Em (e) C4 M.C vs (f) C5 M.A.E



Fonte: o Autor.

5.2.3 Determinação da Área Superficial (BET)

A área superficial das partículas determinada pelo método BET após cada moagem, assim como o tamanho D_{50} das partículas, é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de área superficial e tamanho médio das partículas após cada moagem

Condição	D_{50} (μm)	Área superficial (m^2/g)
C1_10MC	7,6	7,44
C2_3MC	5,7	7,52
C3_3AE	6,0	8,48
C4_0.5MC	4,1	8,79
C5_0.5AE	3,8	8,93
C6_0.0AE	2,8	9,35

Fonte: o Autor.

A variação verificada na área de superfície específica da condição mais grossa para a condição mais fina foi de aproximadamente $2 \text{ m}^2/\text{g}$. A variação da área e superfície específica que foi medida para cada condição de moagem é devida à variação no tamanho de partícula da fração rochosa, composta por 65% da formulação (Quartzo + feldspato da Tabela 4). A área de superfície de fração argilosa praticamente não sofreu alteração. Com a fração argilosa (35%) ocorreu um processo de delaminação que foi provavelmente potencializado pelo método de moagem de alta energia.

A condição fabril (C2) quando comparada a C3, apesar de possuírem o mesmo resíduo de moagem e tamanho de partículas próximas, possui uma área superficial menor ($7,52 \text{ m}^2/\text{g}$) do que a moagem de alta energia ($8,48 \text{ m}^2/\text{g}$). Isso pode ser explicado pelo formato das partículas, conforme Figura 49, onde a C3 apresenta menos formatos de agulhas e partículas mais aciculares, aumentando assim a área de contato.

Analisando os resultados pelo mesmo teor de resíduo, observa-se que as moagens de alta energia C3 e C5, geraram área de superfície específica ligeiramente superior em comparação à moagem convencional C2 e C4, comprovando a ativação mecânica e a delaminação dos argilominerais. Essa mesma tendência foi estudada e publicada por Becker (2014).

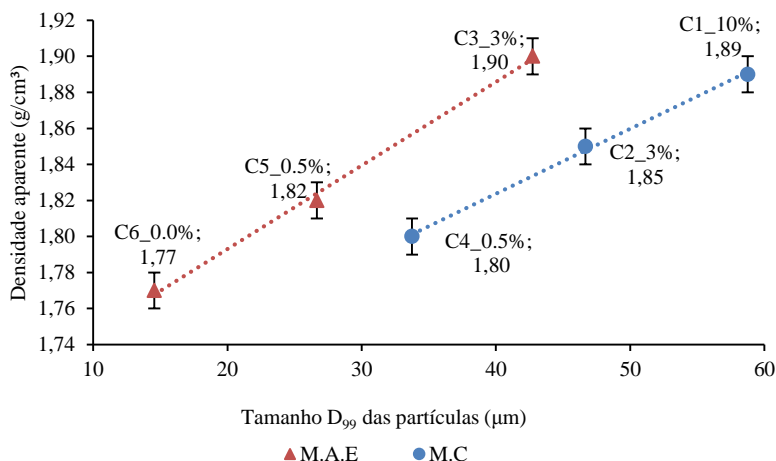
No geral, uma diminuição do tamanho médio da partícula ocorre um aumento da área de superfície, aumentando a área de contato entre as mesmas, possibilitando uma maior reatividade na queima.

5.3 PROPRIEDADES A SECO

5.3.1 Análise da densificação dos corpos de prova

O gráfico da Figura 51 apresenta os resultados de densidade aparente a seco para as condições de moagens ensaiadas. Os valores variaram entre 1,77 e 1,90 g/cm³.

Figura 51 - Gráfico da densidade aparente a seco (g/cm³).



Fonte: o Autor

Pelos resultados, fica evidenciado que o menor tamanho da partícula reduz a densidade aparente tanto para a moagem convencional quanto para a moagem de alta energia. Porém, os resultados mostram que a consequência da moagem de alta energia provoca efeito de aumentar a Dap por facilitar o empacotamento de partícula, é o caso da C4 x C5, aumento de 1,80 para 1,82 g/cm³ com resíduo de 0.5%. E a C2 x C3, aumento de 1,85 para 1,90 g/cm³ com resíduo de 3%. Este efeito pode ser explicado pelas alterações no formato das partículas rochosas mais arredondadas, assim como na delaminação da fração argilomineral para a M.A.E.

Segundo Becker (2014), a ativação mecânica no ponto ideal das argilas e caulins, uma vez que estes argilominerais são as fases mais finas da composição, proporcionam maior plasticidade com adição de água e melhoram o empacotamento entre as partículas não-plásticas.

A condição com melhor empacotamento foi a C3 com $1,90 \text{ g/cm}^3$, que possui o mesmo resíduo de moagem ($\sim 3\%$) da condição C2 (padrão fabril) que apresentou $1,85 \text{ g/cm}^3$, porém moída em alta energia.

Segundo estudo, De Noni (2007), esse ponto indica que as partículas da caulinita já estão presentes em praticamente todos os espaços entre as partículas não-plásticas e se encontram interconectadas, não podendo incrementar mais a densidade aparente sob estas condições de compactação.

Para as moagens extremas, a condição C1 apesar de possuir um valor alto de densidade aparente ($1,89 \text{ g/cm}^3$), não pode se levar em consideração, pois a moagem apresenta um resíduo alto de 10%. Já a C6 (moagem mais severa) mostra que, quanto mais fino for o tamanho de partícula menor será a densidade aparente, mesmo que estas partículas sejam de moagem de alta energia onde os valores mostraram uma tendência de incremento da Dap, provando que existe uma relação teórica ideal entre grãos fino-grossos para uma máxima compactação, conforme Figuras 14 e 15 do capítulo 3 no item 3.6.

5.3.2 Caracterização mecânica a seco

Na Tabela 8, apresentam-se os resultados experimentais da caracterização mecânica a seco dos corpos de prova de cada condição de moagem: densidade aparente (Dap); resistência mecânica à flexão (σ_f); tenacidade á fratura (K_{Ic}); modulo de elasticidade (E); tamanho do defeito natural (a) (calculado a partir da equação 01); energia de fratura (γ_i) (calculada a partir de K_{Ic} e E , equação 02).

Tabela 8 - Propriedades mecânicas a seco das condições de moagem

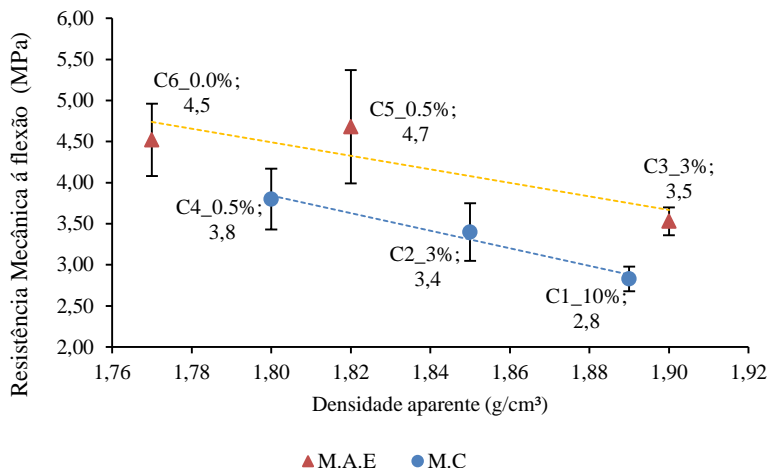
	D ₉₉ (μm)	D _{ap} (g/cm ³)	σ _f (MPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})	E (GPa)	a * (μm)	γ _i * (J/m ²)
C1_10MC	58,7	1,89 ±0,01	2,8 ±0,2	4,1 E-02 ±0,003	35,4 ±0,2	54,5	2,4E-02
C2_3MC	46,7	1,85 ±0,01	3,4 ±0,3	4,0 E-02 ±0,002	31,3 ±0,2	36,0	2,6E-02
C3_3AE	42,7	1,90 ±0,01	3,5 ±0,2	4,6 E-02 ±0,004	35,2 ±0,3	42,6	2,9E-02
C4_0.5MC	33,7	1,80 ±0,01	3,8 ±0,4	4,2 E-02 ±0,003	34,9 ±0,2	32,1	2,6E-02
C5_0.5AE	26,7	1,82 ±0,01	4,7 ±0,7	5,4 E-02 ±0,009	37,2 ±0,1	34,3	3,9E-02
C6_0.0AE	14,5	1,77 ±0,01	4,5 ±0,4	5,1E-02 ±0,004	32,7 ±0,1	32,5	4,0E-02

* resultados obtidos via cálculo.

Fonte: o Autor.

A Figura 52 apresenta a tendência dos resultados de resistência mecânica a seco em relação à densidade aparente a seco. Os resultados mostram que as condições de moagem com alta energia apresentaram uma tendência de maior resistência mecânica comparada às moagens convencionais.

Figura 52 - Influência da densidade aparente na resistência mecânica a seco



Fonte: o Autor.

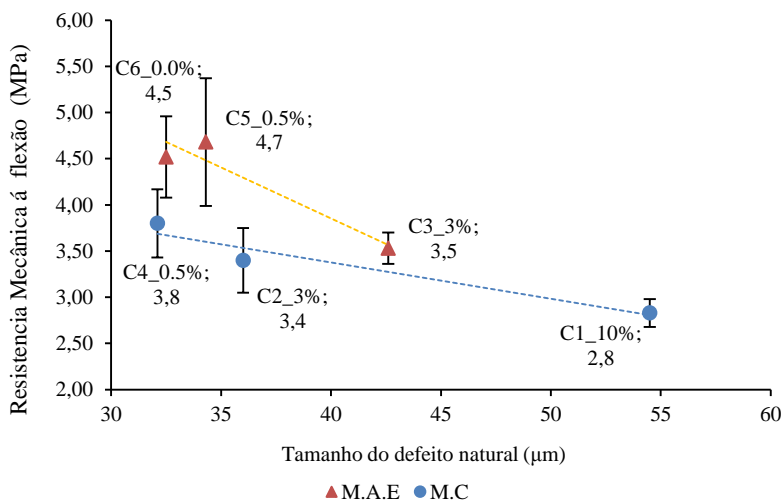
Os melhores resultados de resistência mecânica à flexão são para a C5 e C6, que possuem os menores tamanhos de partícula, D_{99} de 26,7 e 14,5 μm respectivamente, e que sofreram moagem de alta energia. Esse incremento da resistência mecânica ocorre devido ao aumento da área de superfície específica pelo fato de delaminar os argilominerais proporcionando maiores interações com forças secundárias entre as partículas fazendo com que a C5 e C6 apresentem valores de 4,7 e 4,5 MPa, respectivamente. Porém, as condições que apresentaram as maiores densidades aparentes (C1, C2, C3) que são as que possuem maiores tamanhos de partículas, não foram as que apresentaram as maiores resistências mecânicas (C4, C5 e C6). Isso é um tanto interessante e contraditório.

O que pode explicar essa inversão de tendência é a delaminação das partículas lamelares de caulinita durante a ativação mecânica da moagem de alta energia, que podem causar efeitos como, deslocamentos através da fratura ao longo dos planos basais das placas, conforme estudado e publicado por Becker (2014). A delaminação pela ativação mecânica proporciona um aumento da área superficial específica, conforme visto na Tabela 7, e aumenta a resistência mecânica a seco mesmo não tendo o melhor empacotamento entre as partículas, como mostrado pela densidade aparente.

Em escala industrial, encontram-se valores de resistência mecânica a seco que ficam entre 3,5 a 4,5 MPa. A moagem de alta energia comparada a moagem convencional promove melhoria nas propriedades mecânicas para mesmos valores de resíduo de moagem, como é o caso C4 vs C5. Este é um parâmetro tecnológico importante, visto que em linha de produção uma maior resistência a seco, diminui o índice de quebras por choque ou vibração do processo até a etapa antecedente à queima.

A Figura 53 apresenta os resultados de resistência mecânica em relação ao tamanho do defeito natural de Griffith a seco.

Figura 53 - Influência do tamanho do defeito natural na resistência mecânico a seco



Fonte: o Autor.

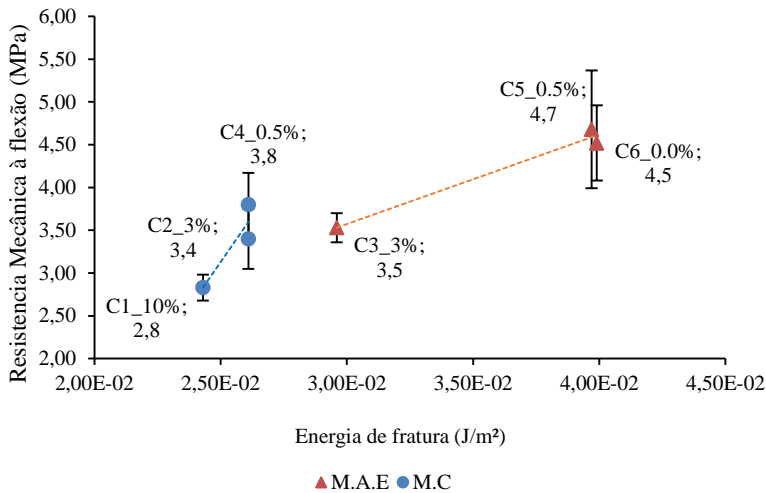
Os resultados mostram que conforme se aumenta o tamanho do defeito natural, se tem uma tendência de diminuir a resistência mecânica a seco. Visto que na moagem convencional, C1 com 10% de resíduo, o tamanho do defeito apresenta 54 μm e uma resistência de apenas 2,8 MPa. Já para as moagens C4, C5 e C6 onde o tamanho do defeito natural ficam entre 32 à 34 μm, se tem as maiores resistências mecânicas (dentro da margem de erro).

Comparando os dois tipos de moagens, os resultados mostram que para um mesmo tamanho de defeito natural de 32 μm (C4 vs C6), a moagem de alta energia tem um maior incremento de resistência

mecânica do que a moagem convencional, pelo ativamento e delaminação dos argilominerais conforme discutido anteriormente e pela maior área superficial da C6 (9,35 m²/g) contra C4 (8,79 m²/g).

A Figura 54 apresenta os resultados de resistência mecânica em relação à energia de fratura. Essa propriedade apresentou forte relação com a resistência mecânica a seco.

Figura 54 - Influência da energia da fratura na resistência mecânica a seco



Fonte: o Autor.

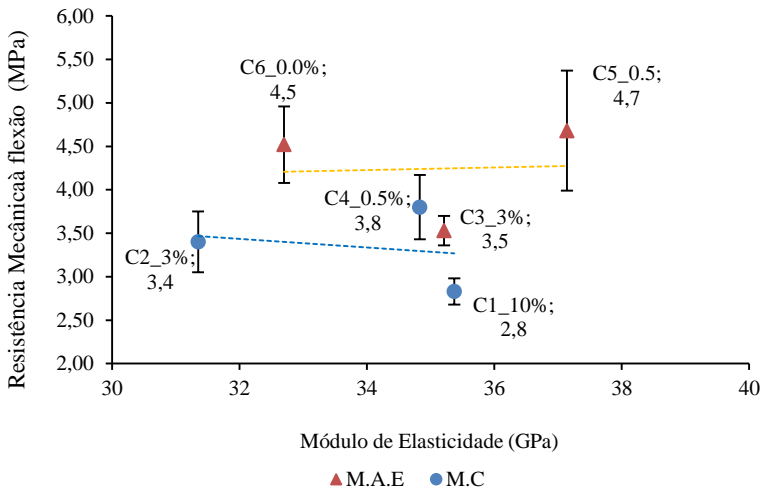
Os resultados mostram que quanto maior a energia de fratura, maior é a da resistência mecânica a seco, isso é mais evidente na C5 e C6, que apresentaram energia de fratura próximo de $4,0 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$.

As composições com moagem de alta energia desenvolveram maior energia de fratura comparada às moagens convencionais. Isso tem relação com o efeito sobre as partículas argilosas.

As condições C2 e C4 apresentaram a mesma energia de fratura, porém resistências diferentes, o que pode justificar essa pequena diferença é o tamanho do defeito natural, C4 apresentou 32 μm vs 36 μm para a C2. Conforme visto na Figura 53, um menor tamanho de defeito natural tem a tendência de maior resistência mecânica a seco.

A Figura 55 apresenta os resultados de resistência mecânica a seco em relação ao módulo de elasticidade.

Figura 55 - Influência do módulo de elasticidade na resistência mecânica a seco



Fonte: o Autor.

Os resultados de resistência mecânica a seco não mostraram nenhuma relação com o módulo de elasticidade.

5.4 PROPRIEDADES AVALIADAS APÓS A QUEIMA

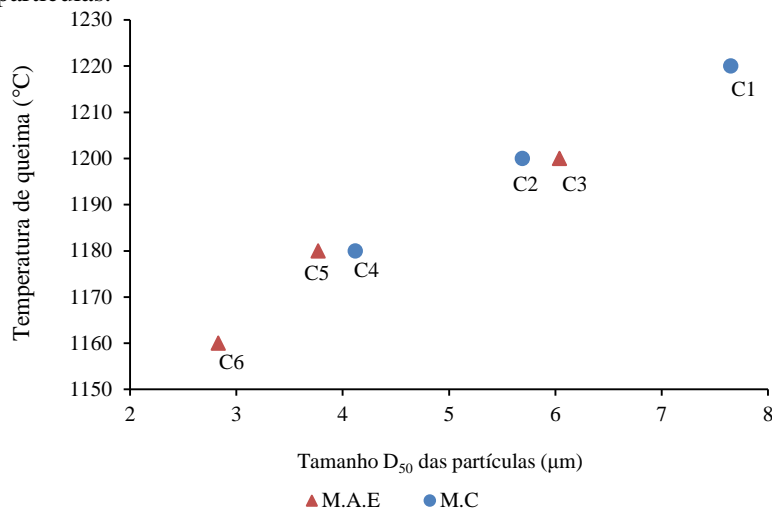
5.4.1 Propriedades tecnológicas

5.4.1.1 Diagrama de greseificação

Para as massas de porcelanato, têm-se como ideal a faixa compreendida de 1180 a 1230°C para temperatura de queima. O limite máximo de temperatura está associado à limitação construtiva dos fornos cerâmicos. Para o limite mínimo de temperatura a limitação está nos esmaltes utilizados no processo de fabricação.

O resultado de temperatura de queima para cada condição de moagem está demonstrado na Figura 56 relacionando com o tamanho médio de partícula. Os diagramas de gresificação de cada combinação de moagem para determinar a temperatura de queima baseado na máxima densificação e absorção de água abaixo de 0,10%, estão disponíveis no capítulo “Apêndice”.

Figura 56 - Temperatura de queima vs tamanho médio das partículas.



Fonte: o Autor.

As condições de moagens que apresentaram tamanho de partículas relativamente menores, caso da C4, C5 e C6, atingiram a máxima densificação em temperaturas mais baixas comparadas as demais, ou seja, 1180°C para as composições com D_{50} próximo de 4,0 μm e 1160°C para a composição com uma alta ativação mecânica pela moagem de alta energia, com D_{50} de 2,8 μm . Caracterizando-se mais fundentes do que as combinações de moagens com maiores tamanhos de partículas. Esse efeito é mais intenso para as composições mais fundentes devido à baixa fluidez da fase líquida na temperatura de maturação que facilita a expansão dos gases no interior dos poros. (BECKER, 2014).

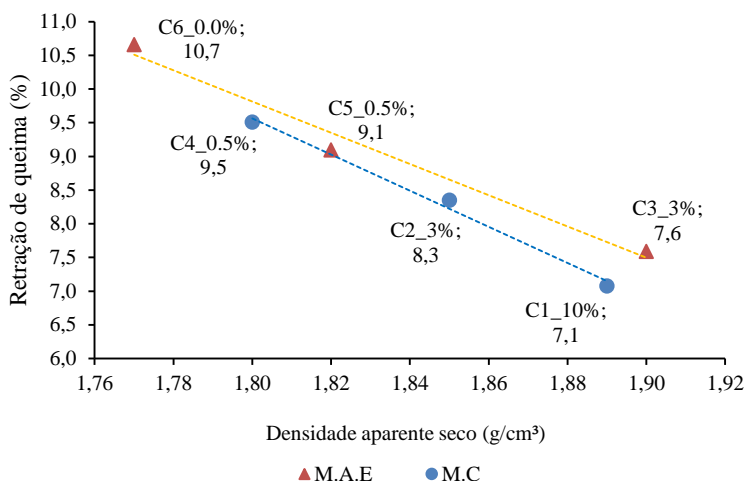
A condição C2 moagem convencional e a condição C3 moagem de alta energia apresentam diâmetro médio semelhantes, próximo de 6 μm . Isso fez com que atingissem a mesma temperatura de máxima densificação, 1200°C.

Já a condição C1, é a mais refratária, atingindo valores de absorção zero apenas em 1220°C, por apresentar um maior diâmetro médio com 7,6 μm .

No gráfico da Figura 57 são apresentados, os resultados de retração de queima para as peças obtidas nas temperaturas de máxima densificação. Essa propriedade é importante ser analisada e controlada

principalmente em processos onde não se tem retífica após a queima. Uma mudança brusca na retração de queima interfere no tamanho final do produto, sendo que alguns casos, em tomada de decisão de aumentar o tamanho da caixa matriz na modelagem para voltar a atingir o tamanho nominal especificado.

Figura 57 - Retração de queima na máxima densificação dos corpos de prova



Fonte: o Autor.

Os resultados indicam que a retração de queima é uma consequência da densidade aparente a seco das condições de moagens. Para densidades maiores (C1, C2 e C3), onde se tem um maior empacotamento e menos espaços vazios a retração de queima é menor. Já para as condições inversas, a retração é maior. Principalmente para a C6, que apresentou uma baixa Dap com 1,77 g/cm³ e uma retração alta de 10,7% comparada às demais condições.

Comparando as condições com mesmo resíduo, as M.A.E possuem uma retração de queima menor do que a M.C, devido a maior densidade aparente proporcionado pela ativação mecânica dos argilominerais.

A condição C2, padrão fabril, ficou numa condição intermediária de retração linear (8,3%) entre as duas condições de alta energia C3 (7,6%) e C5 (9,1%). Uma das alternativas de processo para ajustar este

parâmetro é a própria pressão de compactação na modelagem ou umidade da massa atomizada.

Os resultados dos itens a seguir, serão sempre nas temperaturas de queima da máxima densificação, conforme ilustrado na Figura 56.

5.4.1.2 Deformação pirolástica

Deformação pirolástica em fábrica de Porcelanato Técnico é uma das principais e mais severa propriedade tecnológica a ser controlada.

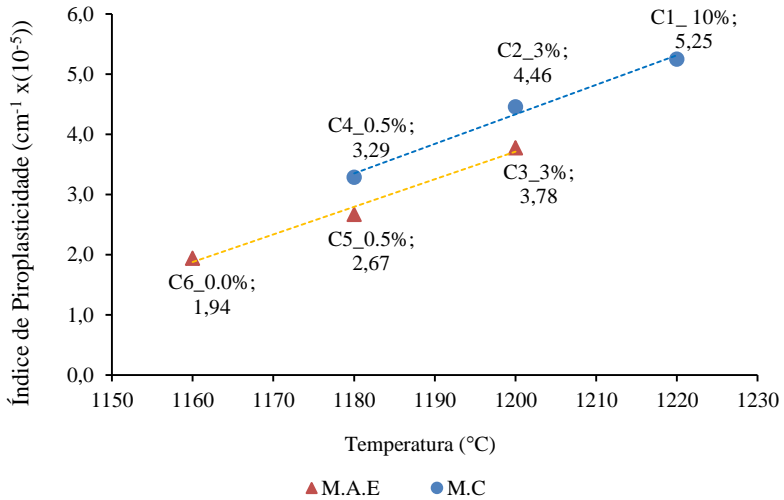
Isso ocorre devido ao somatório de fatores no processo, desde a variação de composição química das matérias primas, grau e estabilidade de moagem com diferentes cargas de bolas, nível de empacotamento dos grãos na cavidade do molde, diferença de compactação, tipo de estampo utilizado na prensagem, aplicação de engobe na muratura do biscoito e por fim o forno.

No forno, é onde ocorre o desvio permanente da planaridade de um material devido à elevada temperatura por ação da força da gravidade. Esse defeito aumenta dependendo do estado de nivelamento e espaçamento dos rolos refratários.

Na sinterização, os principais fatores que podem contribuir com a deformação pirolástica são: a) quantidade de fase líquida; b) viscosidade da fase líquida; c) temperatura e permanência na máxima temperatura; d) porosidade inicial (densidade aparente a seco); e) fase mulita formada na queima (MILAK et al., 2007).

A Figura 58 está demonstrando os resultados do índice de deformação pirolástica das condições de moagem, nas temperaturas de máxima densificação.

Figura 58 – Índice de piroplasticidade das condições de moagem



Fonte: o Autor.

Os resultados do índice de piroplasticidade variaram entre $1,94 \times 10^{-5}$ e $5,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Sendo que a condição fabril (C2) apresentou um índice de $4,46 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, segundo maior do estudo. Os valores encontrados estão de acordo com Magagnin et al. (2014).

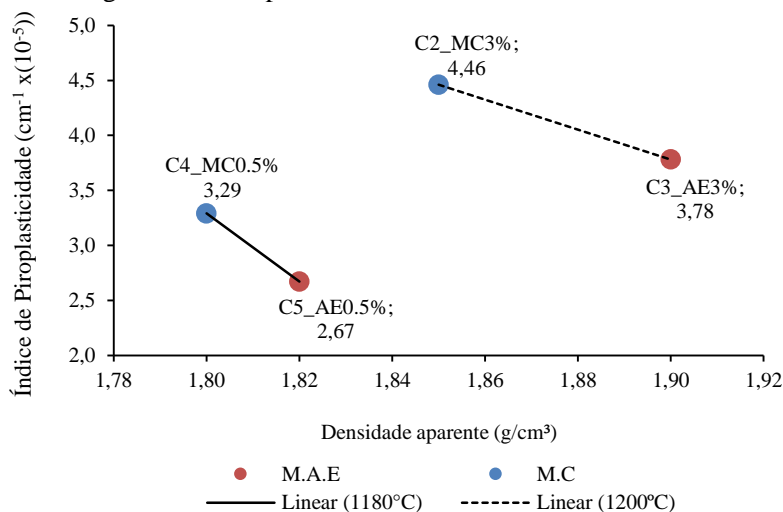
As condições de moagem com maiores valores de deformação piropelástica são as que apresentaram maiores tamanhos de partículas (C1, C2 e C3) em função da maior temperatura de queima, conforme Figura 56.

O melhor resultado da flecha foi obtido pela C6, que possui o menor tamanho médio do estudo, com $2,8 \mu\text{m}$, tornando a formulação mais fundente e queimando com temperatura mais baixa, 1160°C . Durante a queima, a fase líquida ao ser formada inicia o preenchimento dos espaços vazios entre os grânulos e também a interpenetrar os mesmos, dissolvendo as partículas presentes. As partículas de menor tamanho são os primeiros componentes a formar fase líquida através de uma cinética muito favorável devido à maior área superficial, aumentando assim a viscosidade da fase líquida na temperatura de máxima densificação, contribuindo para a redução do índice de piroplasticidade. (BOSCHI et al., 2014).

No comparativo entre moagem convencional e alta energia, os valores de deformação são menores para a alta energia. A Figura 59 mostra um comparativo entre os dois tipos de moagens no mesmo

patamar de resíduo, mesmas temperaturas de queima e mesmo diâmetro médio das partículas. Este efeito pode ser associado à maior densidade aparente a seco obtida nas composições de moagem de alta energia, conforme Figura 51. Maior densidade requer menos intensidade no fluxo da fase líquida para a sinterização.

Figura 59 - Comparativo de Flecha entre M.A.E vs M.C



Fonte: o Autor.

Os resultados indicam que um aumento da densidade aparente a seco diminui a deformação piroplástica. No primeiro grupo, linha contínua do gráfico, a queima ocorreu a 1180°C, onde a M.C apresentou uma flecha de $3,29 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (dap 1,80 g/cm³) enquanto que a M.A.E baixou esse valor para $2,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (dap 1,82 g/cm³). Já no segundo grupo, linha tracejada do gráfico, a queima ocorreu em 1200°C, onde M.C apresentou uma flecha de $4,46 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (dap 1,85 g/cm³) enquanto que a M.A.E baixou esse valor para $3,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (dap 1,90 g/cm³). Pode-se dizer que, a deformação piroplástica é variável tanto pela densidade aparente a seco quanto pelo diâmetro médio das partículas que definirão sua temperatura de queima. Esse aumento de densidade aparente é um dos objetivos do trabalho com a moagem de alta energia, através da delaminação dos argilominerais, assim como obtido por Becker (2014).

Boschi et al. (2014) , publicou em estudo, que a redução da deformação piroplástica pelo aumento da densidade aparente pode ser

explicado devido o menor volume de poros que precisa ser eliminado durante a queima para se atingir alta densidade. O mesmo ainda cita que, quanto maior a temperatura na qual a fase líquida começa a escoar ou quanto maior a viscosidade da fase líquida na temperatura de máxima densificação, menor será a deformação pirolástica.

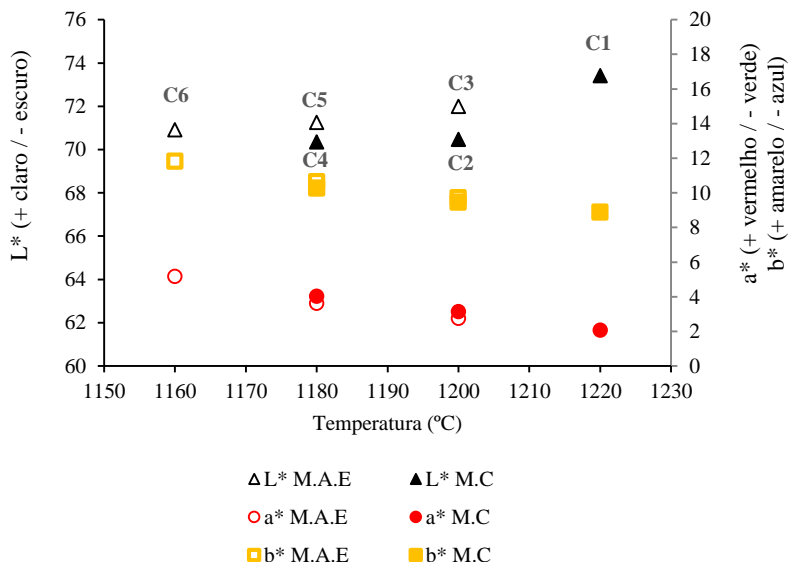
5.4.1.3 Colorimetria

Um dos quesitos para um produto acabado de porcelanato ter uma boa aceitação no mercado consumidor é seu aspecto visual após o polimento. Este critério está muito relacionado com a cor do produto.

Na Figura 60 são apresentados os resultados das coordenadas colorimétricas, mostram que a maior variação está na coordenada L^* (Claro/escuro). Este comportamento provavelmente está associado à redução do estado de oxidação do ferro em função da temperatura de queima e/ou clusterização da cristalização da mulita.

Os resultados mostram que quanto maior a temperatura de queima, mais claro vai ficando a coordenada L^* , menos avermelhada a coordenada a^* e menos amarela a coordenada b^* , tanto para a M.A.E quanto para a M.C.

Figura 60 - Coordenadas colorimétricas sistema CieLab.



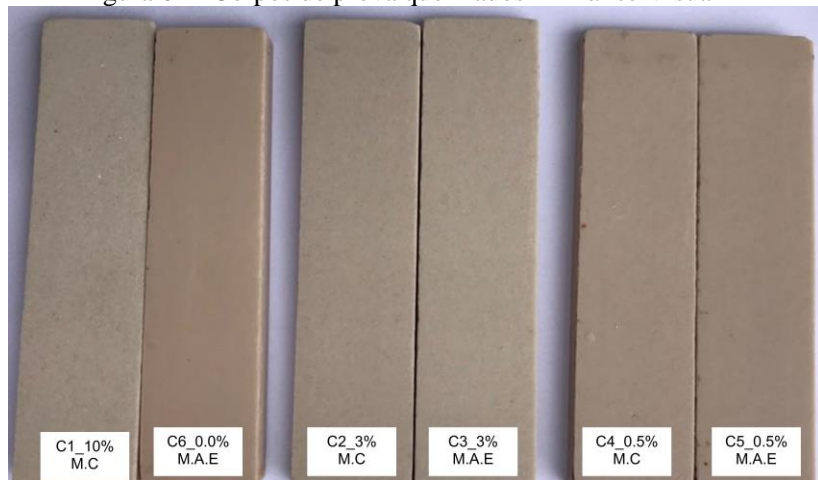
Fonte: o Autor

Destaque positivo para a condição C3 da M.A.E que para a mesma condição de resíduo e temperatura de queima da C2 padrão fabril, proporcionou maior brancura e menos vermelho, provavelmente pela melhor dispersão das partículas argilosas. Essa característica estética é favorável ao mercado consumidor.

Avaliando os extremos das moagens, a condição C1 apresentou uma cor mais clara e menos vermelha do que as demais, porém devido seu elevado percentual de resíduo (10%), mostrou-se com um fundo heterogêneo, pigmentado de resíduo escuro. Já a condição C6, o resultado visual foi contrário, mais homogêneo, a base fica mais plena e monocromática em função do baixo resíduo, porém mais escura e mais avermelhada devido à temperatura de queima ser mais baixa que as demais, 1160°C.

Essa diferença de cor e pode ser observada na Figura 61 que demonstra o visual dos corpos de prova, comparando as condições de M.A.E vs M.C nos seus respectivos resíduos e temperaturas, complemento da análise das coordenadas colorimétricas da Figura 60.

Figura 61 - Corpos de prova queimados – Análise Visual



Fonte: o Autor.

Avaliando o ΔE , que representa a diferença global das três coordenadas colorimétricas, comparando a condição C2 (padrão de fábrica) com as demais moagens, tem-se os seguintes resultados, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Análise visual e ΔE colorimétrico das moagens.

Moagens	ΔE	Análise Visual
C1_10MC	3,1	Mais clara e menos vermelha
C3_3AE	1,6	Mais clara e menos vermelha
C4_0,5MC	1,2	Mais vermelha e mais amarela
C5_0,5AE	1,5	Mais escura e mais amarela
C6_0,0AE	3,2	Mais vermelha e mais amarela.

Fonte: o Autor.

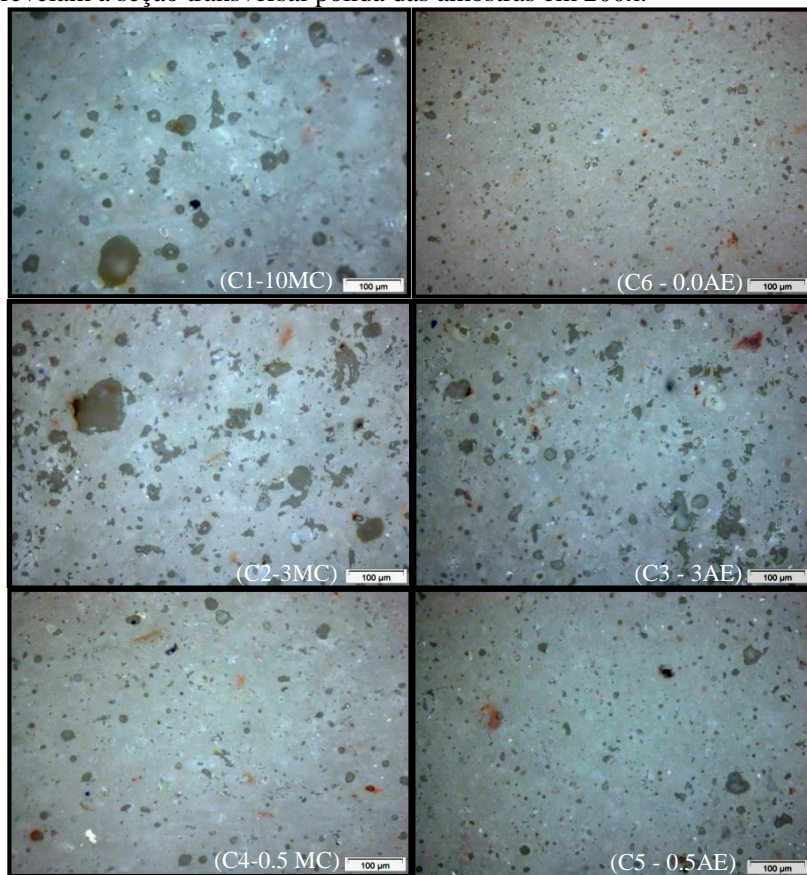
A condição C3 apresentou um ΔE de 1,6 e no visual (Figura 61) uma coloração muito próxima ao STD e mais monocromática. Já as condições C4 e C5, apesar de possuírem um ΔE menor comparada a C3, 1,2 e 1,5 respectivamente, apresentam uma tendência mais avermelhada e mais escura. Essa tendência estética não é favorável à aceitação de mercado conforme descrito no início desse capítulo. Por outro lado esta característica pode ser alterada com ajustes na composição da massa.

5.4.1.4 Porosidade e manchamento

Uma das características técnicas mais importantes para porcelanato polido é a resistência ao manchamento. Essa resistência está relacionada à quantidade e ao tamanho dos poros fechados presentes no material. Muitas empresas, para proteger melhor o produto acabado após o polimento, impermeabilizam com produtos líquidos. Porém após desgaste e tempo de vida o que acaba ficando é a porosidade aberta e isso é o que diferencia a qualidade técnica dos produtos.

Na Figura 62, são demonstradas as imagens ópticas em 200x das condições de moagem da superfície polida. Pelas imagens, destaca-se a redução no volume e dos tamanhos dos poros à medida que diminui o tamanho de partícula. Principalmente essa diferença é observada na comparação da C1 vs C6 e a medida que se reduz o resíduo de 3% para 0.5%. Já na C2 vs C3 e na C4 vs C5, não se observa diferença significativa entre as micrografias ópticas da moagem convencional em relação à moagem de alta energia.

Figura 62 – Micrografias obtidas por Microscopia óptica que revelam a seção transversal polida das amostras em 200x.



Fonte: O autor.

A operação de polimento além de incrementar a deterioração microestrutural superficial, causa também desprendimentos de partículas, o que incrementa a porosidade superficial. A Tabela 10 apresenta a distribuição do tamanho de poros superficiais para cada condição de moagem, extraída da Figura 62 e a quantidade de porosidade determinada via cálculo pela densidade real do sólido (equação 14).

Tabela 10 - Tamanho do poro vs D₉₉ das partículas e porosidade.

Condição	D ₉₉ partícula (μm)	D ₉₉ poro (μm)	Porosidade (%)
C1_10MC	58,7	45	9,8
C2_3MC	46,7	44	8,4
C3_3AE	42,7	37	8,5
C4_0.5MC	33,7	30	7,2
C5_0.5AE	26,7	30	7,0
C6_0.0AE	14,5	16	6,3

Fonte: o Autor.

Observa-se que à medida que aumenta o tamanho de partícula aumenta também o tamanho dos poros superficiais e a porosidade. O teor de porosidade variou de 9,8% a 6,3%. Para as condições ensaiadas o tamanho máximo dos poros está diretamente relacionado com a fração mais grossa da distribuição de tamanho de partículas de quartzo, já que seus valores coincidem com os tamanhos de partículas que cortam a distribuição cumulativa em ~99% para a maioria dos casos.

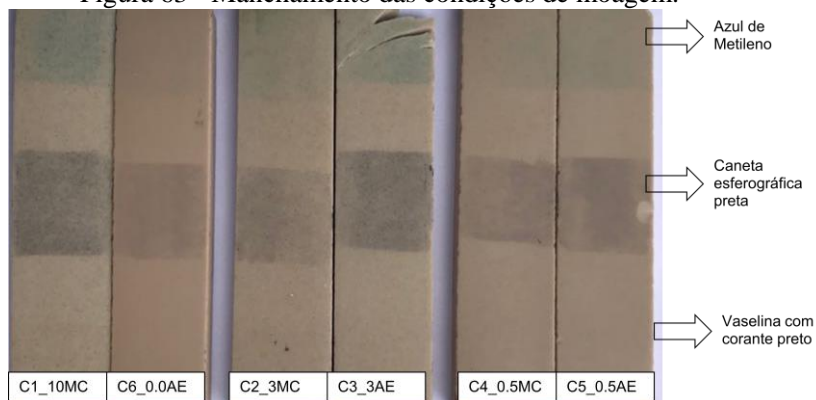
Essa relação de tamanho de poro com tamanho de partícula está coerente com estudos realizados por De Noni Jr (2007). O mesmo afirma que estes resultados indicam que partículas de quartzo são as que mais facilmente se desprendem da matriz, devido à presença das fissuras periféricas e por tanto determinam fortemente as características superficiais das peças polidas (DE NONI Jr, 2007).

Por outro lado, as condições de moagem com resíduo < 0,5% (C4, C5 e C6) observa-se predomínio de poros coalescidos, o que indica que as partículas de quartzo estão bem conectadas à matriz, apresentando maior resistência para sofrerem desprendimento.

A Figura 63 mostra as imagens das peças polidas em laboratório e atacadas com três agentes manchantes: Azul de metileno, canetinha esferográfica preta e uma mistura de vaselina com corante preto. Na figura é visível que quanto menor o tamanho médio da partícula e menor o volume de poros (Tabela 10), melhor é o resultado de mancha.

A melhor condição de manchamento foi a C6, que possui o menor D₉₉ 14,5 μm e menor teor de poros com 6,3%. Na imagem é possível verificar que todo o azul de metileno foi limpo para essa condição, fato esse que é muito raro em porcelanatos técnicos. Já a pior condição ficou para a C1 que possui o maior D₉₉ do estudo, 58,7 μm e maior teor de poros com 9,8%.

Figura 63 - Manchamento das condições de moagem.



Fonte: o Autor.

Já o manchamento comparativo entre os dois tipos de moagem não se percebe diferença significativa, nem para o 3% e nem com o 0.5% de resíduo. Isso pode ser explicado pela similaridade do tamanho do poro e do tamanho das partículas, conforme a Figura 62 e Tabela 10.

Importante destacar o bom resultado de mancha das condições com 0,5% de resíduo, apresentando uma porosidade de 7,0% contra 8,4% da condição fabril, C2. Outra vantagem visual, da peça polida da condição C5, é o aspecto mais homogêneo (menos pigmentado) no produto proporcionado pelo baixo resíduo.

5.4.2 Propriedades mecânicas

5.4.2.1 Porcelanato submetido a resfriamento lento

Na Tabela 11, apresentam-se os resultados da caracterização mecânica das condições de moagem submetidas ao resfriamento lento: resistência mecânica à flexão (σ_f); tenacidade à fratura (K_{Ic}); módulo de elasticidade (E); tamanho do defeito natural (a_0) (calculado a partir da equação 01); energia de fratura (γ_i) (calculada a partir de K_{Ic} e E , equação 02).

Tabela 11 - Caracterização mecânica das condições de moagem submetidas ao Resfriamento Lento.

	D ₉₉ (μm)	σ_f (MPa)	K _{ic} (MPa m ^{1/2})	E (GPa)	a ₀ * (μm)	γ_i * (J/m ²)
C1_10MC	58,7	55,6 \pm 3,4	1,6 \pm 0,3	54,5 \pm 0,9	210	23,4
C2_3MC	46,7	70,8 \pm 3,5	1,9 \pm 0,2	65,8 \pm 0,4	197	29,4
C3_3AE	42,7	72,1 \pm 5,1	1,9 \pm 0,1	65,8 \pm 0,6	178	27,6
C4_0.5MC	33,7	75,3 \pm 5,7	1,7 \pm 0,1	69,2 \pm 1,4	129	20,7
C5_0.5AE	26,7	78,5 \pm 6,3	1,7 \pm 0,1	74,6 \pm 1,2	115	18,7
C6_0.0AE	14,5	75,9 \pm 8,6	1,3 \pm 0,1	75,7 \pm 1,3	77	11,5

* resultados obtidos via cálculo.

Fonte: o Autor.

Diversos autores (BRAGANÇA et al., 2006; DE NONI Jr et al., 2008, DAL BÓ, 2012; DELAVI, 2016), mostraram que a resistência mecânica de porcelanas aumenta à medida que diminui o tamanho das partículas de quartzo. Este mesmo resultado foi observado para estas condições de moagem de porcelanato, nas quais se observa um notável aumento da resistência mecânica conforme se desloca da condição C1 (maior tamanho de partícula) à C6 (menor tamanho de partícula), apesar de que a composição C6 não segue exatamente a tendência relatada.

Conforme Tabela 11, verificou-se um aumento de 23 MPa da condição C1 para a C5. Os valores de resistência mecânica ficaram compreendidos entre 55 e 78 MPa.

Nas referências bibliográficas também se descreve que existe um tamanho de partícula mínimo que incrementa a resistência mecânica, abaixo do qual se produz inclusive uma inversão na tendência de reforço. Isso foi observado na condição C6, onde o valor de resistência mecânica foi de 75,9 MPa, ou seja, inferior aos 78,5 MPa da C5.

A redução da tendência de aumento da resistência mecânica para a composição C6 (D₉₉ 14 μm) está relacionada claramente com a redução da energia de fratura observada na Tabela 11. Esses resultados estão de acordo com o estudo publicado por De Noni Jr et al. (2008), que mostrou que para a composição PQ1 com D₅₀ de 3,3 μm teve aproximadamente 20% do quartzo de partida dissolvido.

Esta dissolução gera ao redor das partículas desse componente uma camada rica em sílica amorfa. Por sua vez, esta camada faz aumentar a tensão de tração tanto sobre as partículas de quartzo como

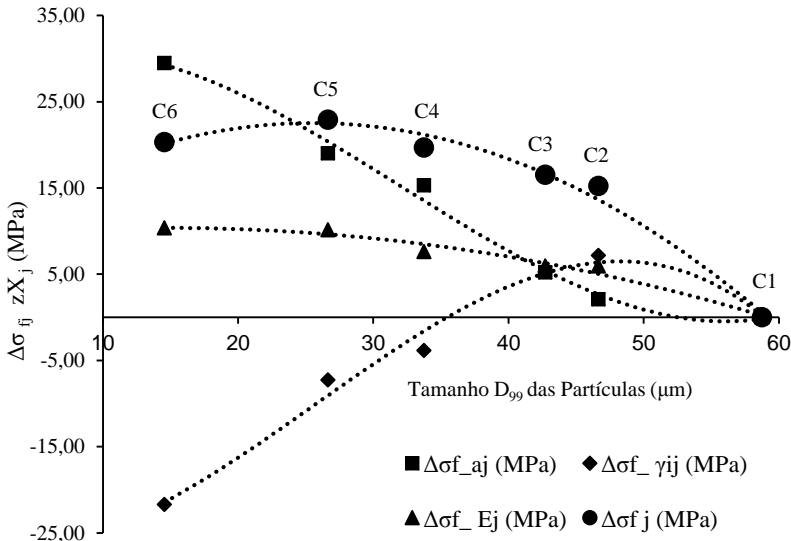
sobre a matriz vítrea, o que diminui o efeito de reforço das partículas de quartzo remanescentes. O estado geral de tensões residuais sobre a matriz vítrea afeta a energia de fratura do material, já que a fratura se propaga predominantemente pela matriz. A redução da energia de fratura em porcelanas obtidas a partir de quartzos de tamanho de partícula pequeno também foi relatada por outros autores. (BRAGANÇA et al, 2006; DAL BÓ, 2012).

Para uma análise quantitativa do efeito individual de cada propriedade sobre o aumento da resistência mecânica, a equação de Griffith pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor explicitando a , E e γ_i em 3 termos: z_a , z_E e z_{γ_i} respectivamente, equação 15. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 64.

$$\Delta\sigma_{fi} = \Delta E_j \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial E} \right| \bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j + \Delta\gamma_{ij} \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial \gamma_i} \right| \bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j + \Delta a_j \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial a} \right| \bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j \quad (15)$$

onde: j é uma determinada composição, $j = 1$ - C1, $j = 2$ - C2, etc...

Figura 64 - Influência de a , E , γ_i sobre o incremento da resistência mecânica à flexão.



Fonte: o Autor.

Os resultados da Figura 64 comprovam que a variação de quaisquer dos três fatores faz alterar marcadamente o incremento da resistência mecânica. Visto que a energia de fratura é o fator que mais contribui para reduzir o valor da resistência mecânica conforme se diminui o tamanho de partícula. E o tamanho do defeito natural é o fator que mais contribui positivamente para o incremento da resistência mecânica.

A equação de Griffith (equação 01) mostra que a resistência de um material cerâmico (σ_f) é inversamente proporcional a raiz quadrada do tamanho do defeito natural crítico (a_0). Com isso, quanto menor o tamanho do defeito natural presente na microestrutura do material maior será sua resistência mecânica.

Com relação ao tamanho do defeito natural, autores (BRAGANÇA et al., 2006; DE NONI Jr et al., 2008) relatam que para porcelanas esta propriedade está relacionada com o tamanho das maiores partículas de quartzo presentes na composição, o que foi igualmente observado para a composição C1 (Tabela 11) que possui o D_{99} com 58,7 μm e um tamanho de defeito natural de 210 μm . O inverso foi perceptível para a C6 apresentando um tamanho do defeito de apenas 77 μm .

Valores típicos de tamanho de defeito natural reportados por outros autores (BRAGANÇA et al., 2006; DE NONI Jr et al., 2008) estão compreendido entre 100 e 200 μm , mostrando que os valores obtidos na Tabela 11, estão coerentes.

Vale ressaltar que a condição C2, referência de fábrica apresentou o segundo maior tamanho de defeito natural do estudo, com 197 μm . A moagem de alta energia da mesma condição fabril de resíduo, C3, reduziu esse tamanho de defeito para 178 μm (10% a menos) para uma mesma resistência mecânica de ~71MPa, caracterizando mais uma vantagem para a M.A.E. Tendência semelhante foi observada comparando-se as condições C4 com C5. Com destaque positivo para a C5 que apresentou um baixo tamanho de defeito natural, 115 μm .

O incremento do módulo de elasticidade é uma consequência tanto do aumento da densidade relativa (menos significativo) como da redução da deterioração microestrutural do material (mais significativo), já que à medida que diminui o tamanho de partícula do quartzo também ocorre a diminuição da quantidade de partículas acima do diâmetro crítico. (DE NONI Jr, 2007).

Porém, conforme visto na Figura 64, um só fator não determina o sucesso da propriedade mecânica. Todos os três fatores possuem grau de importância equivalente no que diz respeito ao desenvolvimento das

propriedades mecânicas e deve-se ter um equilíbrio entre os mesmos. E esse equilíbrio maior, foi alcançado na condição de moagem C5, moagem alta energia, com o D_{99} de $\sim 26\mu\text{m}$ apresentando o melhor resultado de incremento da resistência mecânica com 23 MPa, ou seja, aumento de 40% na resistência mecânica das condições estudadas.

Em geral a literatura indica que: O conteúdo de quartzo residual diminui à medida que diminui o tamanho de partícula, pois os grãos de quartzo muito finos são dissolvidos na matriz de vidro. Por outro lado, os grãos muito grosseiros, induzem a geração de trincas, resultando em menor resistência à flexão devido ao desenvolvimento de uma microestrutura prejudicial para as propriedades mecânicas (DE NONI JR et al., 2009; DAL BÓ, 2012; DELAVI, 2016).

5.4.2.2 Porcelanato submetido a resfriamento rápido

Na Tabela 12, se apresentam os dados experimentais da caracterização mecânica dos corpos-de-prova de porcelanato submetidos a resfriamento rápido: resistência mecânica (σ_{ta}); incremento da resistência mecânica ($\Delta\sigma_{ta-f}$); tensão residual macroscópica na superfície (σ_s); tamanho do defeito natural (a); e crescimento do tamanho do defeito natural em relação àqueles corpos-de-prova submetidos a resfriamento lento (Δa).

Tabela 12 - Caracterização mecânica das condições de moagem submetidas ao Resfriamento Rápido.

	D_{99} (μm)	σ_{ta} (MPa)	$\Delta\sigma_{ta-f}^*$ (MPa)	σ_s (MPa)	a^* (μm)	Δa^* (μm)
C1_10MC	58,7	58,7 \pm 5,8	3,1	-21,1	459	249
C2_3MC	46,7	81,1 \pm 4,4	10,3	-25,9	324	127
C3_3AE	42,7	82,6 \pm 5,6	10,5	-26,6	296	118
C4_0.5MC	33,7	89,3 \pm 3,4	14,0	-25,6	180	51
C5_0.5AE	26,7	95,3 \pm 5,0	16,8	-29,4	163	48
C6_0.0AE	14,5	102,9 \pm 7,7	27,0	-28,8	80	3

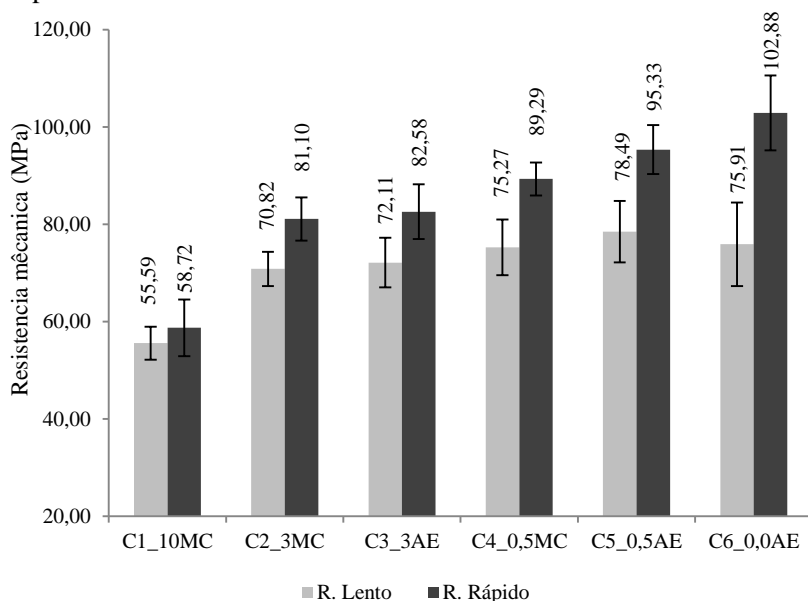
* resultados obtidos via cálculo.

Fonte: o Autor.

Os valores da resistência mecânica dos corpos-de-prova resfriados rapidamente aumentaram entre 3 e 27 MPa com relação

àquelas resfriadas lentamente, Figura 65. Este incremento é devido à existência de tensão residual macroscópica de compressão na superfície, como se apresentou no capítulo 3.5 (mecanismo de reforço) e conforme resultados experimentais da Tabela 12 que ficaram entre - 21 e - 29 MPa.

Figura 65 - Resistência Mecânica para Resfriamento Lento e Rápido



Fonte: o Autor.

Estes resultados se aproximam de valores reportados por De Noni Jr et al., (2011) e Magagnin et al.,(2014), que atingiram um incremento na resistência mecânica, respectivamente de, 22 MPa e 15 MPa.

Os resultados mostram que para a condição de 3% de resíduo, houve um incremento de 10 MPa tanto para a M.C quanto para a M.A.E. Já para a condição com 0,5% de resíduo, o incremento da resistência mecânica foi maior. A condição C4 foi aumentada em 14 MPa e a C5 atingiu uma resistência mecânica de 95 MPa proporcionando 17 MPa de incremento de resistência devido à presença de tensão residual de compressão na superfície. Provando que o efeito de diminuição da moagem de alta energia proporciona um maior reforço microestrutural para estruturas de porcelanato.

A condição C6 no resfriamento rápido apresentou uma resistência mecânica maior do que a C5 (inverso dos resultados do resfriamento lento), isso ocorre porque o baixo tamanho da partícula de quartzo da C6 (D_{50} 2,83 μm) não foi suficiente para causar um crescimento no tamanho do defeito natural (Δa 3 μm). No caso da C5, houve incremento no tamanho do defeito natural (Δa 48 μm). Por isso na condição de resfriamento rápido a resistência mecânica da C6 (102 MPa) > C5 (95 MPa). Entretanto, a C6 apesar de possuir um valor alto de incremento, 27 MPa, sua energia de fratura é menor comparada a C5 (Figura 64 e Tabela 11), isso torna a matriz muito vítrea e quebradiça, sendo prejudicial numa etapa industrial de polimento, onde uma primeira camada da espessura é removida e as tensões são aliviadas. Ficando exposta e frágil a matriz.

Segundo De Noni Jr (2007), a partir da transformação alotrópica do quartzo (573°C), as partículas experimentam uma acentuada retração que incrementa as tensões microscópicas, como apresentado na Figura 6. À medida que o corpo-de-prova se resfria, as partículas de maior tamanho começam a se desprenderem da matriz, dando origem a fissuras periféricas. Quando o resfriamento é rápido, são produzidas tensões térmicas de tração na superfície, que são intensificadas pela transformação alotrópica do quartzo. Desse modo, as fissuras periféricas encontram condições favoráveis para o crescimento, o que termina por aumentar o tamanho do defeito natural. Quanto maiores forem as partículas, mais cedo elas se desprenderão da matriz (temperaturas mais elevadas) e, portanto, maiores serão as condições para o crescimento das fissuras e aumento do tamanho do defeito natural.

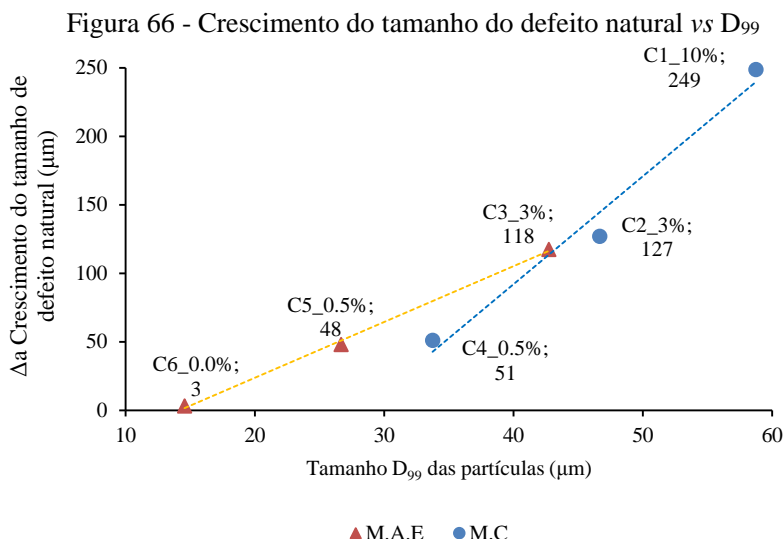
Este mecanismo explica os valores mais altos de Δa à medida que aumenta o tamanho das partículas de quartzo. Conforme Tabela 12, para a condição C1 com maior tamanho de partícula, o Δa foi de 249 μm . Já para a C6 (moagem intensa de alta energia, com menor tamanho de partícula), o Δa foi de 3 μm .

O gráfico da Figura 66 é a representação do crescimento do tamanho do defeito natural em função do D_{99} . Pode-se observar claramente que a degradação é favorecida com o aumento do tamanho de partícula do quartzo. Para as moagens com 3% de resíduo, o Δa é de aproximadamente 120 μm e para as condições com 0,5% de resíduo esse valor diminui para aproximadamente 50 μm .

Não é possível observar efeito significativo da moagem de alta energia em comparação à moagem convencional. Por outro lado, em

condições similares de processamento, a moagem de alta energia atua mais eficientemente sobre fração mais grossa.

Observa-se ainda no gráfico que, a condição C6 aumentou apenas em 3 μm o seu tamanho de defeito natural após ser submetida a resfriamento rápido, demonstrando um baixo nível de degradação da microestrutura. O que pode ajudar a explicar esse resultado, é o fato dessa condição possuir 83% das partículas abaixo de 6 μm (Tabela 6) que é um tamanho crítico do quartzo, onde se produz desprendimento da matriz segundo De Noni Jr et al., 2009.



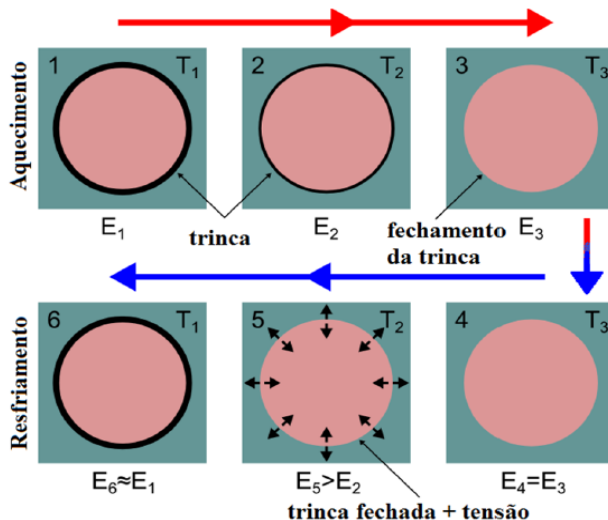
Fonte: o Autor.

O crescimento no tamanho de defeito natural para ciclos de resfriamento rápido é favorecido por três fatores: (a) a presença de fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo, principalmente as de maior diâmetro, as quais se desprendem a temperaturas mais elevadas, (b) a presença de tensões térmicas de tração na superfície, maiores à medida que aumenta a velocidade de resfriamento; (c) a energia de fratura do material, para menor energia de fratura mais facilmente se incrementa o tamanho do defeito (DE NONI Jr et al., 2011).

Em estudo posterior, Oliveira et al. (2012) utilizaram o mecanismo termomecânico para explicar que uma partícula cristalina esférica sofre uma dilatação/retração diferente da matriz vítrea que a

envolve. Nesse caso, a histerese do módulo de elasticidade é proveniente da abertura e fechamento de trincas na microestrutura do material. O mecanismo é mostrado na Figura 67.

Figura 67 - Mecanismo proposto da histerese térmica sobre o módulo de elasticidade.



Fonte: Oliveira et al. (2012).

Onde:

- 1: Situação inicial, a trinca está aberta, início do aquecimento;
- 2: A expansão térmica diminui a abertura da trinca;
- 3: A trinca é fechada, o aquecimento termina;
- 4: A trinca está fechada, o resfriamento inicia;
- 5: A trinca ainda está fechada, o módulo de elasticidade $E_5 > E_2$. Uma tensão aparece devido à diferença do CTE. Existe a atuação de uma força de coesão entre as superfícies da trinca, causada pelo aquecimento.
- 6: A trinca é aberta, final do resfriamento.

A presença de trincas na microestrutura de materiais cerâmicos com quartzo está vinculada à diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a fase amorfa (matriz vítrea) e o quartzo. Gilabert et al. (2012) estudaram, com o auxílio de simulação numérica, a geração de trincas em uma matriz vítrea de feldspato sódico com partículas cristalinas de quartzo, encontrando que as trincas podem ser geradas ao redor (interface entre o quartzo e a matriz) ou dentro das partículas de

quartzo, apresentando forte correlação com o formato da partícula de quartzo.

Essa teoria do formato das partículas feita por Gilabert et al. (2012), vem de encontro aos resultados obtidos neste estudo. As imagens demonstradas nas Figuras 48, 49 e 50 e os resultados de BET da Tabela 7, provam a maior área superficial pela esfericidade das partículas MAE e menos pontiagudas comparadas às partículas MC.

A Figura 68 mostra corpos de prova trincados resfriados rapidamente do experimento da condição de moagem C1, onde o tamanho de partícula D_{99} é 58,7 μm e com um grande tamanho de defeito natural de 459 μm . Demonstrando a fragilidade e comprovando a maior degradação da microestrutura, apresentando um acréscimo de apenas 3,1 MPa entre a resistência mecânica dos corpos resfriados lenta e rapidamente. Importante ressaltar que para essa condição, 3% das partículas estão acima do diâmetro crítico da teoria do quartzo, do parâmetro 'c' de 44 μm e 56% acima do diâmetro crítico do parâmetro 'a' de 6 μm , conforme Tabela 6.

Figura 68 - Trinca de resfriamento da Condição C1



Fonte: o Autor.

5.4.3 Análise das fases presentes após queima

A Tabela 13 e a Figura 69 mostram, respectivamente, os resultados quantitativos e qualitativos das fases cristalinas e vítrea presentes na matriz.

Através do método RIR (razão de intensidade de referência), foi identificado e quantificado as fases presentes nos corpos de provas das seis condições de moagens após queima.

O resultado apresentado na Tabela 13 é representativo para as seis condições de moagens, sendo que a variação do percentual das fases cristalinas encontradas entre as condições de moagens ficaram dentro de uma faixa de $\pm 2\%$, admissível dentro da margem de erro do ensaio.

Portanto, a quantidade e as fases presentes são iguais entre as condições de moagens, o que justifica, é o fato de não haver alteração inicial de composição e sim apenas de processamento.

Tabela 13 - Quantificação da fase vítrea e cristalina presente na matriz (representação das seis condições de moagens).

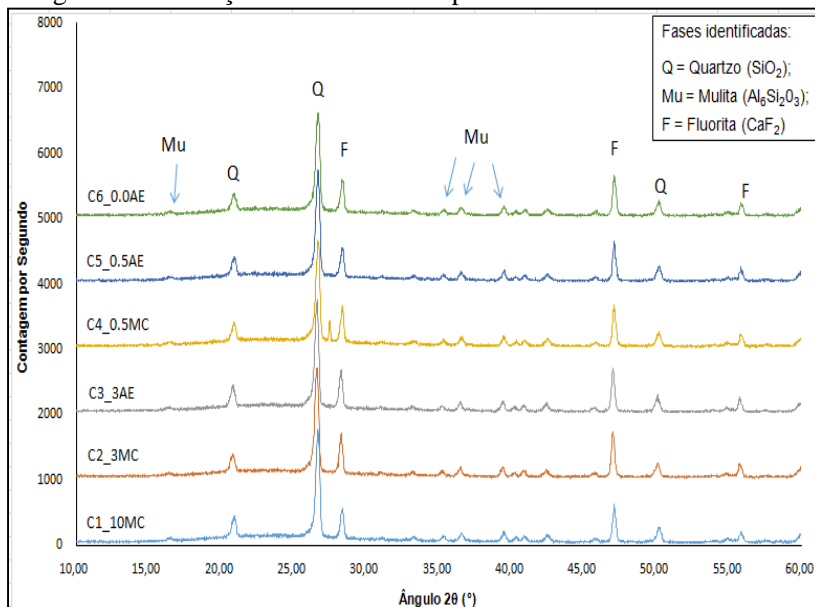
Material	Fase Vítrea (% massa)	Fases Cristalinas	
		Quartzo (% massa)	Mulita (% massa)
Matriz	55 ± 2	30 ± 2	15 ± 1

Fonte: o Autor.

As fases presentes após a queima são: mulita, quartzo e vidro/fase amorfa. O percentual de fases presente na matriz é compatível a valores típicos apresentados pela Figura 2 (DONDI, 2009). Pode-se observar que o valor da fase final de quartzo presente é compatível ao teor de quartzo na composição de partida, 31% da Tabela 4. O teor da fase mulita formado, 15%, é compatível com valores obtidos por Magagnin et al., (2014) e De Noni Jr et al., (2011) conforme Figura 10, tendo em vista os teores de caulinita e ilita na composição de partida.

No gráfico da Figura 69 são mostrados os difratogramas para as seis condições de moagens, e identificados os picos de máxima intensidade, assim como outras reflexões características de menor intensidade. Pode-se observar que a intensidade do pico de mulita (Mu), JCPDS: 15-776; $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$, é semelhante para todas as condições. No entanto a intensidade do pico de quartzo (Q), JCPDS: 46-1045; SiO_2 , aumenta com o aumento do tamanho da partícula de quartzo, sugerindo que para os pequenos tamanhos de partícula há uma tendência de maior solubilização do quartzo.

Figura 69 - Difração de raios-x para as seis condições de moagens com variações no tamanho de partícula.

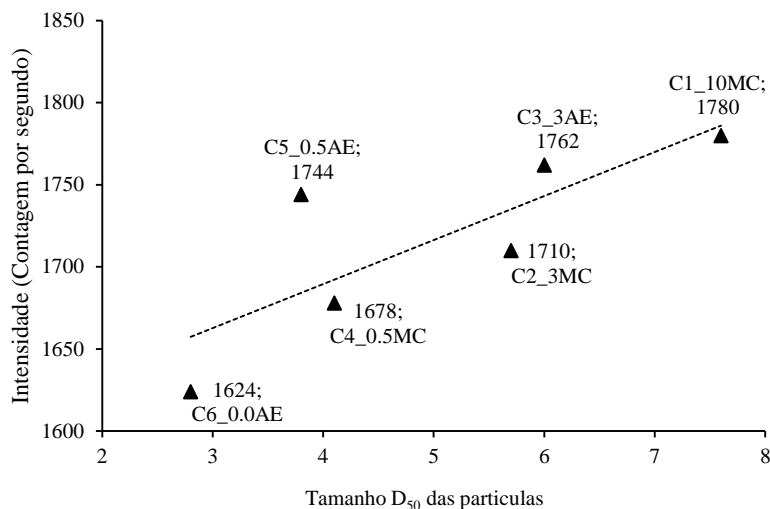


Fonte: o Autor.

A Fluorita (F), JCPDS: 35-816; CaF₂, foi adicionada em teor de 10% em massa como padrão interno para quantificação do teor de fase vítrea (DE NONI Jr et al., 2010). Por isso a mesma apareceu no difratograma, com picos intensos.

Na Figura 70, é representado o pico máximo de intensidade do quartzo (Q) de cada condição de moagem pelo seu tamanho de partícula, extraído do ângulo 2θ de 26,5 graus do gráfico da Figura 69. Os resultados mostram que a intensidade do pico de quartzo (Q) aumenta com o aumento do tamanho da partícula de quartzo, ou seja, C1 é maior do que C6. Sugerindo que para os pequenos tamanhos de partícula há uma tendência de solubilização do quartzo. Essa mesma tendência de dissolução parcial do quartzo no difratograma foi observada no estudo de Delavi (2016).

Figura 70 - Intensidade dos picos de raios-x para o Quartzo vs tamanho da partícula das condições de moagem no ângulo 2θ de 26,5 graus.



Fonte: o Autor.

5.4.4 Análise das microestruturas formadas após queima

A seguir, Figuras 71 á 76, é detalhada uma sequência de micrografias obtidas por MEV dos corpos de prova queimados resultantes das seis condições de moagem.

Estas microestruturas são típicas de um porcelanato, ou seja, matriz vítrea, partículas dispersas na matriz, poros e algumas regiões de desprendimento de partículas decorrentes do processo de polimento para a preparação das amostras. Nas figuras, observa-se que uma boa parte das partículas de quartzo se encontram rompidas e com microfissuras periféricas devido as elevadas tensões residuais entre a matriz e a partícula de quartzo. No entanto, é importante ressaltar que essa deterioração observada na micrografia está maximizada pelo efeito do polimento.

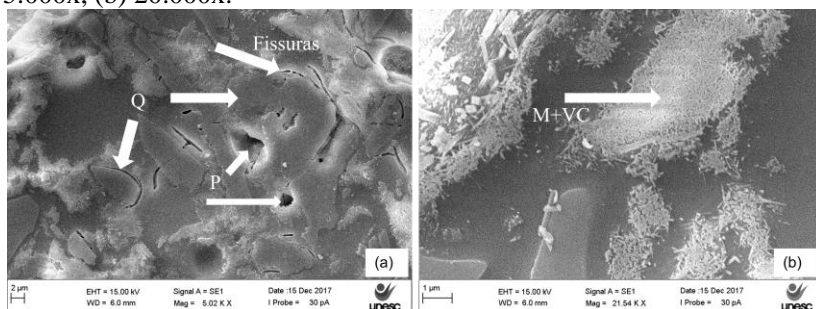
Nas micrografias, estão identificados os principais componentes da microestrutura: porosidade fechada (P), partícula de quartzo (Q), mulita (M) e vidro de caulinita (VC). Segundo, De Noni Jr (2007), a mulita e o vidro de caulinita dividem a mesma localização, mas o contraste que se observa é devido à mulita. Estas fases se localizam

na interface entre as partículas de quartzo e da fase vítrea proveniente da albita.

Através da micrografia, não é possível fazer distinção entre mulita primária e o vidro de caulinita, já que ambos estão presentes entre as partículas de quartzo e albita, pois durante os ciclos rápidos de queima não existe tempo suficiente para que o vidro de caulim se difunda pela matriz. Essa dificuldade e teoria, já foram relatadas por diversos autores (DE NONI Jr, 2007; DAL BÓ, 2012; MAGAGNIN, 2014; DELAVI, 2016).

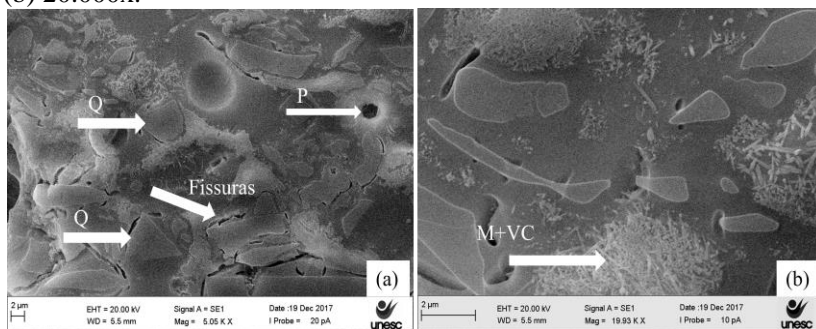
Vale lembrar que, conforme Tabela 4, as fases iniciais mineralógicas presentes são compostas por: 34% fase Feldspato, 32% Fase Caulinita/ilita e 31% fase Quartzo.

Figura 71 - Micrografia da Moagem C1 (10%MC), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



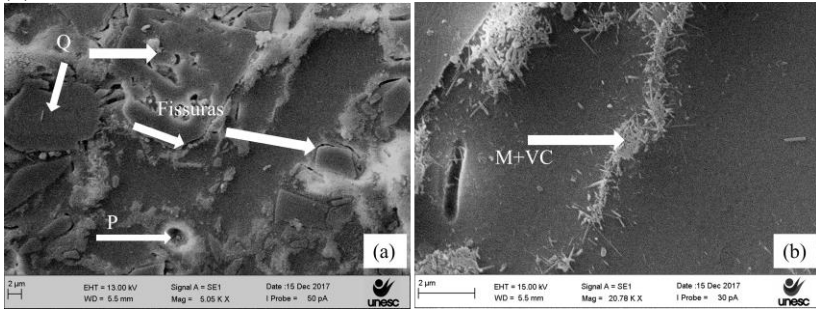
Fonte: o Autor.

Figura 72 - Micrografia da Moagem C2 (3%MC), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



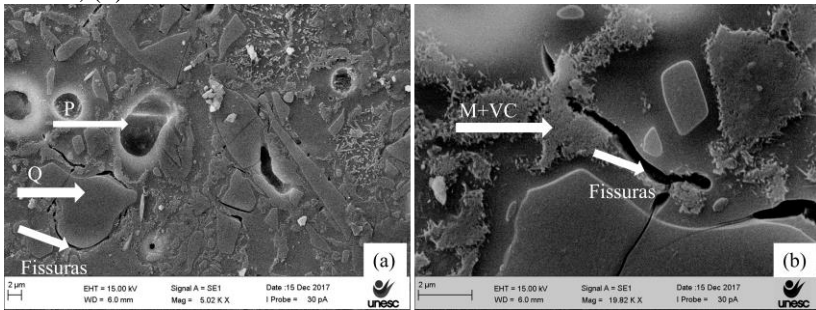
Fonte: o Autor.

Figura 73 - Micrografia da Moagem C3 (3%AE), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



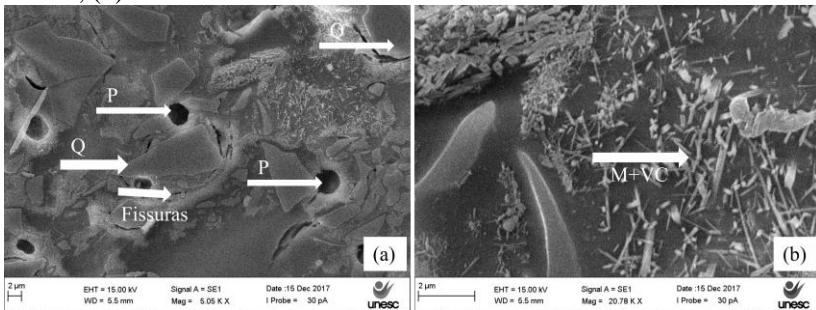
Fonte: o Autor.

Figura 74 - Micrografia da Moagem C4 (0,5%MC), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



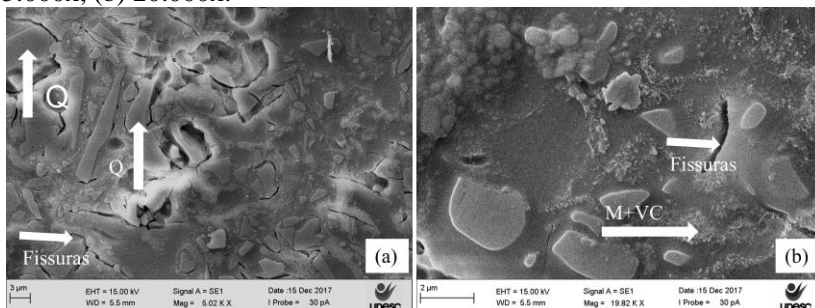
Fonte: o Autor.

Figura 75 - Micrografia da Moagem C5 (0,5%AE), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



Fonte: o Autor.

Figura 76 - Micrografia da Moagem C6 (0,0%AE), em (a) 5.000x, (b) 20.000x.



Fonte: o Autor.

Analisando as micrografias, as diferenças mais significativas entre elas estão relacionadas com: (a) a distribuição de tamanho de partícula do quartzo; (b) a maior dispersão dos cristais de mulita associada à maior superfície específica aportada pelo quartzo conforme diminui o tamanho de partícula.

Diferenciam-se bem estes efeitos, à medida que aumentou o grau de moagem, a mulita se formou de modo mais disperso da matriz. Na C1 é possível observar aglomerados maiores de mulita. Tais regiões vão se tornando menores à medida que aumenta o grau de moagem. Principalmente ao comparar a Figura 75 e 76, moagem de alta energia, com as demais composições.

À medida que aumenta o tamanho de partícula do quartzo aumenta também o livre caminho médio entre as partículas, com isso observam-se mais fissuras periféricas, mais fissuras transgranulares e em casos mais extremos, como em C1 10% resíduo (Figura 71), partículas desprendidas ou arrancadas.

As moagens de alta energia (C3 e C5), apresentaram uma menor intensidade de fissuras aos redores das partículas de quartzo comparadas às moagens convencionais (C2 e C4). Ponto positivo quando se compara a situação padrão de fábrica C2 (Figura 72) com 3% de resíduo com a C5 (Figura 75), caracterizando mais uma vantagem para a M.A.E.

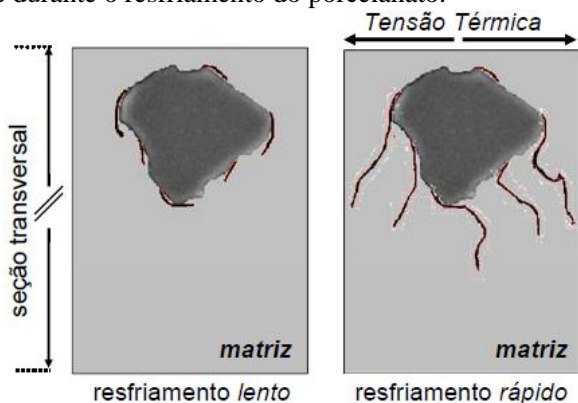
A micrografia da condição C4 (0,5%MC) apesar de possuir um baixo resíduo de moagem, com D_{99} 33,7 μm , possui uma grande fenda de um arrancamento de partícula de quartzo, conforme a Figura 74.

A micrografia da condição C6, mesmo apresentando um D_{99} de 14,55 μm , com grãos bem refinados, as trincas/fissuras são percebidas. Mostrando que o parâmetro de rede “a”, cujo tamanho crítico é 6 μm

também apresenta o defeito, conforme Figura 76. Como o livre caminho médio é menor (devido ao menor tamanho de partícula), as trincas estão interconectadas, isso pode ser ruim mecanicamente somado a menor energia de fratura desta condição.

Estas fissuras ao redor das partículas de quartzo podem se prolongar pela matriz, conforme o modelo sugerido na Figura 77.

Figura 77 - Modelo ilustrativo da deterioração microestrutural que ocorre durante o resfriamento do porcelanato.



Fonte: De Noni Jr (2007, pg 37).

Durante a etapa de resfriamento, o α de uma matriz vítrea formada por feldspatos fica em torno de $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Por outro lado, o cristal de quartzo tem um α variável entre $573 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até a temperatura ambiente, apresentando um valor médio de $20,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (AHRENS, 1995). Essa diferença do coeficiente de expansão térmica entre o cristal de quartzo e a matriz vítrea faz com que o cristal de quartzo tenha uma retração maior que a retração experimentada pela matriz, aumentando dessa forma o tamanho do defeito microestrutural.

6 CONCLUSÃO

O efeito da moagem de alta energia (MAE) de porcelanato foi estudado para diferentes condições de distribuição de tamanho de partícula. Propriedades mecânicas, tecnológicas e microestruturais foram medidas e comparadas entre moagem convencional e moagem de alta energia como meio de obter melhorias do processamento e produto final.

A variação na curva de distribuição de partículas, seja por moagem de alta energia ou por moagem convencional, provou que é possível melhorar e mudar as propriedades de um produto alterando apenas o processamento, sem necessitar mudanças na composição.

As micrografias mostraram que a diferença mais significativa entre as condições de moagem está relacionada com a redução do tamanho médio das partículas de quartzo e, consequente redução do livre caminho médio entre elas. Há maior dispersão dos cristais de mullita à medida que aumenta o grau de moagem. Entretanto, não se observam diferenças significativas entre a moagem convencional e de alta energia para uma mesma distribuição de tamanho de partícula nestes aspectos da microestrutura. As moagens de alta energia promoveram menor tamanho de poros e menores fissuras aos redores da partícula de quartzo quando comparadas à moagem convencional nas mesmas condições de granulometria.

A contribuição do tamanho das partículas de quartzo ficou evidente no desempenho mecânico da resistência à flexão onde essa propriedade aumenta à medida que diminui o tamanho das partículas de quartzo. Houve um acréscimo de 11% na resistência mecânica da condição C5 para a condição fabril C2. O estudo confirmou uma vez mais que a redução do tamanho de partícula tem um limite. Caso da C6 que teve um decréscimo na resistência mecânica devido à queda acentuada na energia de fratura, provavelmente associada à dissolução das pequenas partículas de quartzo.

A taxa de resfriamento empregada no estudo possibilitou o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e o incremento da resistência mecânica do material em todas as condições de moagem. Foi desenvolvido um perfil de tensão residual tipicamente associado à têmpera. Os incrementos na resistência mecânica após a têmpera para a condição de menor tamanho de partícula foi semelhante à intensidade da tensão residual gerada ~27 MPa. Isso demonstra que a esse nível de tamanho de partícula de quartzo as condições para degradação da microestrutura é desfavorável, o que é bom. Por outro lado nas demais

condições foram observadas crescimento da degradação microestrutural à medida que aumenta o tamanho de partícula.

A moagem de alta energia possibilitou uma maior atuação na redução da partícula de quartzo e na delaminação dos argilominerais. O empacotamento na prensagem teve seu resultado melhorado de 1,85 para 1,90 g/cm³ para a condição C3 e aumento de 30% na resistência mecânica a seco para condições mais severas (C5), indicando que a energia de ligação entre as partículas é maior para as moagens com MAE.

No processo de sinterização, a M.A.E contribuiu para a redução da temperatura de queima, atingindo absorção de água <0,1% a 1160°C para composição com o D₅₀ de 2,8µm, ou seja, 40°C a menos do que a condição de referência. Porém, sua tonalidade a essa temperatura mostrou-se com a coloração mais vermelha, necessitando de ajuste. Por outro lado, o aspecto do resíduo menos pigmentado nas peças para as M.A.E, se torna atrativo visualmente.

A deformação pirolástica medida nessa etapa foi influenciada principalmente pelo tamanho da partícula. As condições com M.A.E apresentaram uma menor flecha comparada à moagem convencional atingindo 17% a menos no índice de piroplasticidade. O tamanho da partícula também influenciou na porosidade e no manchamento das peças. Ficou evidente que o tamanho D₉₉ do poro tem relação com o tamanho D₉₉ das partículas de quartzo que são arrancadas durante o processo de polimento. O ponto a ser destacado é a melhoria das manchas à medida que diminui o tamanho da partícula pela redução no volume e dos tamanhos dos poros.

A redução de tamanho médio de uma composição de porcelanato, e consequente redução no tamanho de partícula do quartzo, melhora as propriedades mecânicas finais e o desempenho no processo de resfriamento. A delaminação dos argilominerais melhora o empacotamento e a resistência mecânica a seco. Muito embora os ganhos de desempenho também tenham sido observados ao reduzir o tamanho de partícula mediante moagem convencional, o emprego de MAE potencializou os ganhos observados. Essas características e propriedades mostraram-se reunidas na condição C5. Sendo esta a condição com os melhores resultados do estudo, podendo ser encaminhada a uma prova semi-industrial, numa próxima etapa.

Algumas perspectivas de viabilização técnica podem ser visualizadas com o uso da C5_M.A.E na fabricação de porcelanato técnico polido:

- ✓ Melhora na qualidade final no produto, menor porosidade, melhor resistência ao manchamento e menor índice de piroplasticidade;
- ✓ Possibilidade de redução de espessura do produto final;
- ✓ Ganho de produtividade nos fornos;
- ✓ Maior resistência na etapa de resfriamento rápido (menor degradação microestrutural pelo menor tamanho de partícula);
- ✓ Menor índice de quebras na etapa de polimento (menor tamanho do defeito natural);
- ✓ Etapa de prensagem requer um maior cuidado, devido ao menor tamanho da partícula, apesar de que em condição laboratorial não se teve nenhuma dificuldade a respeito desse item.

O emprego de MAE não demonstra atratividade de aplicação industrial para produzir o mesmo produto, com os mesmos padrões de desempenho estético, mecânico e de processamento. Por outro lado, para melhorar o produto e obter todos os ganhos de produtividade e qualidade avaliados, pode ser uma alternativa interessante. Tais melhorias podem superar o incremento de custo específico esperado na etapa de moagem.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 13818:1997. **Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e métodos de ensaios**– 1997.

ACIMAC. **Drying and Firing of Ceramic Tiles**. Modena, Italy: S.A.L.A. srl, 2005.

ALBERO, J. L. A.; PORCAR, V. B.; FUENTES, A. B.; NAVARRO, J. E. E.; BENLLOCH, A. E.; MEDALL, F. N. **Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Valencia, España: AICE - ITCE, 1991.

ANFACER. Números do setor. 2017. Acesso em: <http://www.anfacer.org.br/brasil>.

AHRENS, I. **Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants**. American Geophysical Union, 1995.

BANNIER, E. et al. Delayed curvature and residual stresses in porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 3, p. 493-501, 2013.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes e Baldosas Cerámicas**. 2a. Castellón - Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), 2002.

BECKER, Ederson. **Utilização de Caulim ativado em substituição a Argila Ball Clay em engobe de revestimento cerâmico**. 2014. 79 p: il. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

BERMEJO, R. et al. Optimal strength and toughness of Al₂O₃–ZrO₂ laminates designed with external or internal compressive layers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 8, p. 1575-1583, 2008.

BERNARDIN, Adriano Michael. **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 2006. 198 f. Tese (Doutorado

em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BIFFI, Giovanni. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. ed. São Paulo: Faenza Editora do Brasil, 2002. 262 p. il.

BOSCHI, Anselmo O. et al. Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.19, n.1, p. 13-17, janeiro/fevereiro 2014.

BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P., HUBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. p. 3761-3768, 2006.

CALLISTER, W.D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Salt Lake City, Utah, 1999.

CANTAVELLA, V. et al. Modelling of the generation of residual stresses of thermal origin in ceramic materials. **Proceedings of 11th CIMTEC: international ceramics congress & 4th forum on new materials**, 2006.

CANTAVELLA, V. et al. Evolución de las tensiones y curvaturas en soportes porosos durante el enfriamiento. **XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008**, 2008. Castellón.

CELESC. **Tarifa de Energia**. Disponível em: <<http://www.celesc.com.br/portal/index.php/duvidas-mais-frequentes/1140-tarifa>>. Acesso em 13 fev. 2018.

DAL BÓ, M. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. 2012. 171 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DAROLT, Radamés Darós. **Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem**. 2009, p.100, Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

DELAVI, Deyse Gonzaga Gomes. **Estudo do desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e do comportamento à fratura de porcelanatos**. 2016.128 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, SC, 2016.

DEMÉTRIO, Kétner Bendo. **Cryomilling and Spark Plasma Sintering of 2024 Aluminium Alloy**. 2011, p.129. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Tecnologia Industrial) – Universidade de Trento, Itália, 2011.

DE NONI JR, A. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DE NONI JR, A. et al. Influence of post-fire cooling on porcelain tile mechanical properties. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 46, n. 4, p.163-170, 2007.

_____. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 14, p. 2629-2637, 2008a.

_____. Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 13, p. 2463-2469, 2008b.

_____. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 1039-1046, 2009.

_____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7–8, p. 1730-1735, 2010a.

_____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress.

Materials Science and Engineering: A, v. 527, n. 7–8, p. 1736-1743, 2010b.

_____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 9, p. 3330-3336, 2011.

DINGER, D.R. **Particle calculations for ceramists**. Dinger Ceramic consulting Services, 2001.

DINGER, D.R.; FUNK, J.E. Particle-packing phenomena and their application in materials processing. **Mrs Bulletin**, v. 22, n. 12, p. 19-23, 1997.

DONDI, Michele. **Porcelanato Matérias-primas, Tecnologias e Inovação**. 1. ed. Santa Gertrudes, São Paulo, 2009.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**, 2^oed., Princeton, NJ: MPIF, 1994.

GILABERT, F. A.; DAL BÓ, M.; CANTAVELLA, V.; SÁNCHEZ, E. Fracture Patterns of Quartz Particles in Glass Feldspar Matrix. **Materials Letters**, v. 72, n. 0, p. 148-152, 2012.

GONZÁLEZ, G.; SAGARZAZU, A.; VILLABA, R. (2000). Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. **Materials Research Bulletin**, 35, 2295-2308.

ITO, Y.M.; Rosenblatt, M.; Cheng, L.Y.; Lange, F.F.; Evans, A.G. Cracking in Particulate Composite due to Thermal mechanical Stress. **International Journal of Fracture**, v. 17, p.483-491, 1981.

KANO, J.; SAEKI, S.; SAITO, F.; TANJO, M.; YAMAZAKI, S. (2000). Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum. **International Journal of Mineral Processing**, 60, 91-100.

LEE, W.e. et al. **Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics**. Journal Of The European Ceramic Society, Inglaterra, v. 28, n. , p.465-471, 08 abr. 2007.

LU, J. **Handbook of Measurement of Residual Stresses**. Fairmont Press, 1996. ISBN 9780881732290.

MAGAGNIN, Daniel. **Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido**. 2014, p. 94, Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do extremo Sul Catarinense, UNESC.

MAGAGNIN et al. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. **Materials Science & Engineering**, A618 (2014), p. 533–539.

MARTIN-MÁRQUEZ, J., RINCÓN AND M. ROMERO, J. M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. p. 1867 – 1873, 2008.

MCGEARY, R.K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513-522, 1961.

MELCHIADES, F.G. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: Formato. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.6, p.11-17, nov/dez, 2001.

MILAK, A.V. et al.. Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.1, n45_5, p. 17-21, novembro/dezembro 2007.

MURRAY, H. (1984). Clay. **Tappi Monograph Series**, 38, pp. 69-109.

NAVARRO, J.M.F.. **El Vidrio** – Constitución, Fabricación y Propiedades. 3. ed.. CSIC, Madrid, España, 2003.

NETZSCH. **Moagem de Alta Energia**. Disponível em: <<http://www.netzsch-grinding.com/pt/produtos-solucoes/moagem-a-umido/moinho-de-laboratorio-labstar/>>. Acesso em 21 jan. 2018.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis: UFSC, 2011.

OLIVEIRA, A. P. N. D.; VILCHES, E. S.; SOLER, V. C.; VILLEGAS, F. A. G. Relationship between Young's modulus and temperature in porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 11, p. 2853-2858, 2012.

PANDOLFELLI, V.C., OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., **Dispersão e empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2000.

PRUETT, J.; PICKERING, S. (2006). Kaolin. In: **Industrial minerals & rocks: commodities, markets and uses** (7^a ed., pp. 383-398). Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME).

REED, J. S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, New York: John Wiley & Sons, 1988.

RIBEIRO, A. **Estudo Da Variação De Tonalidade De Produtos Monocores De Bitola 10x10 do Processo de Monoqueima Destinado Para Fachada**. Trabalho de conclusão de curso (Curso Técnico em Cerâmica) - Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul, 2008.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n. 2, p. 7-11, mar./abr. 2001.

ROEBBEN, G.; BOLLEN, B.; BREBELS, A.; VAN HUMBEECK, J.; VAN DERBIEST, O. Impulse Excitation Apparatus to Measure Resonant Frequencies, Elastic Moduli, and Internal Friction at Room and High Temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 12, p. 4511-4515, 1997.

RYOU, J. (2004). Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechanochemical activation. *Materials Letters*, 58, 903-906.

SÁNCHEZ, E. et al. **Porcelain tile**: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International*, Espanha, v. 36, n. , p.831-845, 2010.

SÁNCHEZ, E., ORTS, M. J., TEN, J. G. AND CANTAVELLA, V. Porcelain tile composition: Effect on phase formation and end products. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 80, n. p. 43-49, 2001.

SÁNCHEZ, E.; TORRES, E.; SAITO, F. (2004). Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary mill. **Journal of Materials Processing Technology**, 152, 284-290.

SCHAJER, G. S. Relaxation methods for measuring residual stresses: techniques and opportunities. **Experimental Mechanics**, v. 50, p. 1117-1127, 2010.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TASKIRAN, M.U., DEMIRKOL, N., CAPOGLU, A. Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware. **Ceramics International**, v. 32, n. p. 325-330, 2006.

THÜMLER, F; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. Cambridge [GB]: The Institute of Materials, 1993. 332 p. il.

WU, W.; OSS, C. (1996). Change in surface properties of solids caused by grinding. **Powder Technology**, 89, 129-132.

YAMADA, K., KOCH, C.C. Nanomaterial: Synteses, properties and applications. **Journal of Materials**, v. n. p. 1317-1326, 1993.

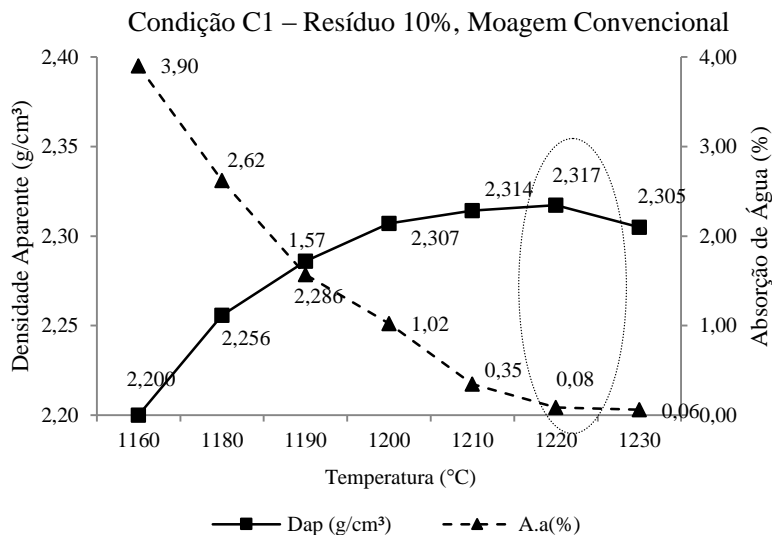
YANG, Y. H.; TANG, S.; QIU, G. (2004). Synthesis of tin oxide nano particles by mechano chemical reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, 363, 276-279.

ZHANG, D.L., Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, **Progress in Materials Science**, v. 49, p. 537-560, 2004.

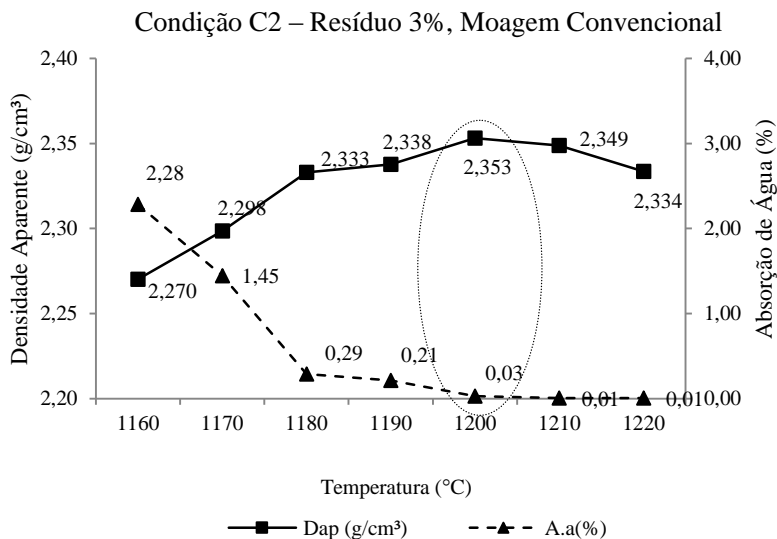
ZHANG, F.LL; WANG,C.Y.; ZHU, M. Nano structured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling, 2003.

APÊNDICE(S)

APÊNDICE A: Diagrama de greseificação das combinações de moagens.

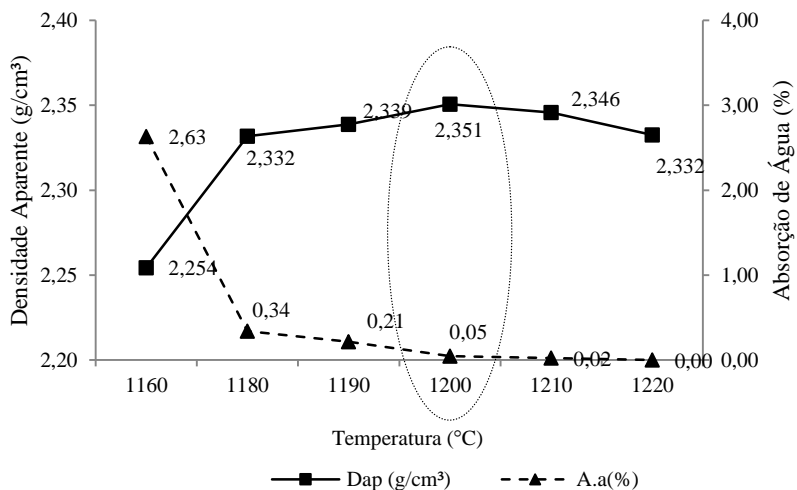


Fonte: o Autor.



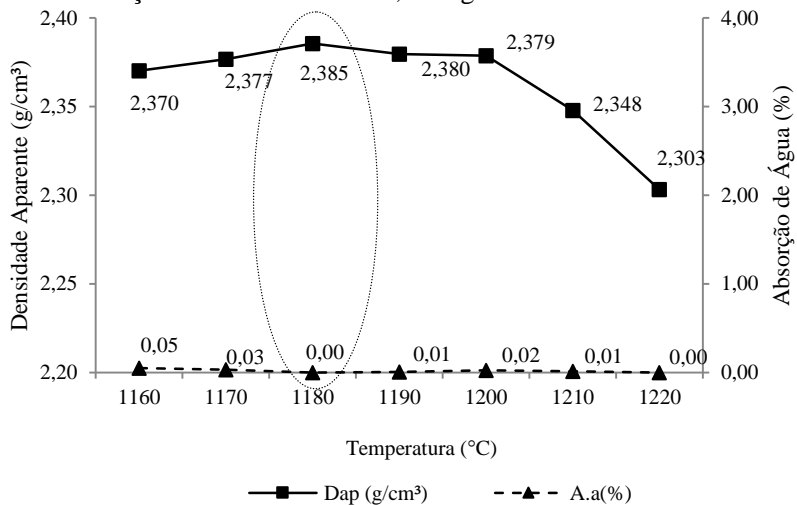
Fonte: o Autor.

Condição C3 – Resíduo 3%, Moagem Alta Energia.



Fonte: o Autor.

Condição C4 – Resíduo 0.5%, Moagem Convencional.



Fonte: o Autor.

